



Regina de Jesus de Sousa Pereira

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

Carvões ativados como catalisadores em reações de produção de aromas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos, Investigadora Auxiliar, FCT/UNL
Co-orientadoras: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Associada, FCT/UNL
Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento, FCT/UNL

Júri

Presidente: Professor Doutor Mário Eusébio
Arguente: Professor Doutor Joaquim Vital
Vogal: Doutora Inês Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2016

Carvões ativados como catalisadores em reações de produção de aromas

Copyright © Regina de Jesus de Sousa Pereiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*"A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos
outros dez." (George Bernard Shaw)*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram para o percurso e para a conclusão desta dissertação.

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Inês Matos, por todos os ensinamentos transmitidos durante este trabalho experimental, mas mais importante, por toda a disponibilidade e apoio, pelas palavras de incentivo, pelo carinho e dedicação e principalmente pela confiança e por toda a paciência durante este período para me esclarecer as dúvidas vezes sem conta (devido à minha fraca memória)!

À minha co-orientadora, Professora Doutora Maria Bernardo, agradeço pelos seus ensinamentos transmitidos, pela disponibilidade, pela simpatia e boa disposição ao longo deste semestre.

Ao Professor Doutor Joaquim Vital, por toda a disponibilidade, boa disposição e paciência em explicar-me os modelos e outras dúvidas básicas.

À Professora Doutora Isabel Fonseca, pela simpatia e pela oportunidade de trabalhar com um grupo de investigação tão alegre e bem-disposto.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, pela simpatia, por fornecer o carvão vegetal, e pela cedência do laboratório sempre que precisava de fazer medições de pH!

Gostaria agora de agradecer (prometi-lhe um paragrafo de agradecimentos! E bem merecido!), ao João Valentim! Por me mostrar o Latex, um programa tão “bonito” e mais ou menos complicado, para eu escrever a dissertação! Por isso agradeço-lhe pelos esclarecimentos e pelas vezes sem conta que me salvou quando o programa dava erro! Resumindo, agradeço a sua santa paciência durante este semestre para me aturar!

Agradeço à Marlene, pela sua amizade, disponibilidade sempre que precisava, pela companhia no laboratório, por estar presente nos bons e maus momentos, pelos almoços no cantinho da D^a Palminha, pelas refeições, bolachas e sobremesas que me forneceu, e claro, pela preocupação e disponibilidade após o meu incidente laboratorial.. Agradeço também pela ajuda na escrita da dissertação (é uma pessoa cheia de vocabulário finório!). Só não agradeço por uma coisa: por me fazer levantar tão cedo de manhã!

Agradeço à D^a Palminha, por toda a disponibilidade e prontidão mostrada sempre que precisava de algo, pela sua sempre boa disposição, pelas conversas sobre coisas triviais, por fornecer o seu cantinho para que pudéssemos almoçar, e claro não podia esquecer, pela cházinho das cinco que já tinha virado moda! Agradeço também, principalmente pela ajuda prestada na altura do meu incidente, que foi rápida e eficiente..

Agradeço também à D^a Maria José e à Bárbara, por tantas vezes me aturarem na secretaria quando não tinha nada para fazer! Agradeço pelas conversas, pelas risadas, pela companhia no chazinho das cinco, e claro, pela disponibilidade sempre que surgia a palavra “festa”!

Agradeço também aos demais que estiveram presentes durante este semestre, à Rúbia, pela sua simpatia e pelas conversas “a três” com o Valentim (quando não estava ninguém a ver!), à Wendy e ao Diogo Dias por estarem sempre a invadir o nosso laboratório nos momentos de tédio e a torná-los melhor, e à Romana, pela companhia e ajuda prestada durante esta ultima fase.

A todos os meus amigos que me acompanharam durante este percurso académico, mesmo não estando presentes, em particular, à Sofia, à Marta e ao Diogo Lima, pelo apoio e pelas palavras de incentivo.

Por ultimo, mas não menos importante, à minha família. À minha mãe, pelo apoio e carinho incondicional, e pelas refeições claro! Ao meu irmão e ao meu padrasto, pelo apoio e compreensão e por tornarem este percurso e este dia possível. E aos meus avós e ao meu pai pelo apoio e compreensão durante estes anos que estive longe.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi preparar carvões ativados com elevada atividade catalítica e aplicá-los na síntese de reações de esterificação para produção de aromas muito utilizados na indústria, nomeadamente o aroma da laranja, banana e maçã.

Vários tipos de precursores foram utilizados para produzir os carvões ativados, sendo as suas características de superfície influenciadas pela natureza química do material de partida e pelo método de ativação. Foi sintetizado um carvão mesoestruturado o qual foi posteriormente submetido a tratamento com HNO_3 para a introdução de grupos funcionais ácidos. Foram também preparados três carvões derivados de biomassas, dois deles foram preparados a partir de resíduos de biomassa de conteira, espécie invasora do arquipélago dos Açores, os quais foram ativados com H_3PO_4 com diferentes rácios de impregnação (1:1 e 1:3), e o outro, a partir de carvão vegetal obtido como subproduto de um processo de carbonização de madeira, o qual sofreu ativação física com CO_2 seguida de oxidação com HNO_3 . Para efeitos de comparação foram preparados carvões a partir do carvão comercial Norit GAC 1240, tratados com HNO_3 e H_2SO_4 .

As amostras foram caracterizadas por adsorção de N_2 a -196°C , análise elementar, pHpzc e Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier.

Os resultados da caracterização textural mostram que o carvão comercial e os carvões derivados da biomassa, apresentam essencialmente microporos (isotérmicas tipo I), e que o carvão sintetizado mesoestruturado é constituído maioritariamente por mesoporos (isotérmicas tipo IV). Para os carvões ativados derivados da conteira, obtiveram-se áreas superficiais de $2197\text{m}^2/\text{g}$ e $1076\text{m}^2/\text{g}$, para o carvão comercial $1030\text{m}^2/\text{g}$, para o carvão mesoestruturado $708\text{m}^2/\text{g}$ e para o carvão vegetal $582\text{m}^2/\text{g}$.

Os carvões preparados foram testados em reações de esterificação em reactor batch, e foram feitas modelações cinéticas de modo a avaliar os seus desempenhos catalíticos na síntese dos aromas. Os dados cinéticos obtidos foram ajustados com sucesso a um modelo de Eley-Rideal modificado no âmbito desta tese para melhor descrever a realidade experimental.

Palavras-chave: carvões ativados, carvões de biomassa, ativação, oxidação, esterificação

ABSTRACT

The aim of the present work was to prepare activated carbons with high catalytic activity and to study their use into the synthesis of aromas by esterification reactions. These are compounds widely used in industry, specifically orange, banana and apple aromas.

Several types of precursors were used to produce activated carbons and it was found that their textural properties have been influenced by the chemical nature of the starting material and the activation method. A mesostructured carbon was synthesized and subsequently subjected to treatment with HNO_3 to introduce acid functional groups. Three biomass carbons were synthesized and activated. Two of them were prepared from the invasive biomass waste, using H_3PO_4 impregnated with different ratios (1: 1 to 1: 3), and the other was prepared from a biochar obtained as by-product from an industrial process, through physical activation with CO_2 followed by oxidation with HNO_3 . These carbons were finally compared with commercial Norit GAC 1240 treated with HNO_3 and H_2SO_4 .

The samples were characterized by N_2 adsorption at -196°C , elemental analysis, pH-pzc and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The textural characterization showed that the commercial activated carbon and the biomass carbons present mainly micropores (Type I isotherms). On the other hand the mesostructured carbon synthesized mainly consists of mesopores (type IV isotherm).

Activated carbons derived from biomass yielded a surface area of $2197\text{m}^2/\text{g}$ and $1076\text{m}^2/\text{g}$, for commercial carbon $1030\text{m}^2/\text{g}$, for mesostructured carbon $708\text{m}^2/\text{g}$ and for biochar derived carbon $582\text{m}^2/\text{g}$.

The prepared catalysts were tested in a reactor batch for esterification reactions, and kinetic modeling was performed to evaluate their catalytic performance in the synthesis of flavors. The kinetic data was successfully adjusted to a Eley-Rideal modified model to better describe the experimental observed results.

Keywords: activated carbon, biomass carbon, activation, oxidation, esterification

ÍNDICE

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Siglas	xix
1 Enquadramento Teórico	1
1.1 Indústria - Química Verde	1
1.1.1 Catálise	2
1.2 Carvões ativados como catalisadores	3
1.2.1 Preparação de carvões ativados	5
1.2.2 Carvões ativados derivados da biomassa	8
1.2.3 Carvão mesoestruturado	10
1.3 Técnicas de caracterização de carvões	12
1.3.1 Caracterização Química	12
1.3.2 Caracterização Textural	13
1.4 Reações de Esterificação	19
1.4.1 Modelação cinética	20
2 Materiais e Métodos	25
2.1 Reagentes utilizados	25
2.2 Métodos	26
2.2.1 Carvão comercial - Norit Granular Activated Carbon 1240	26
2.2.2 Carvão sintetizado mesoestruturado	27
2.2.3 Carvões derivados da biomassa	29
2.3 Técnicas de caracterização de carvões	32
2.3.1 Caracterização química	32
2.3.2 Caracterização textural	33
2.4 Ensaaios Catalíticos	33
3 Resultados e Discussão	37
3.1 Caracterização química	37
3.1.1 Análise elementar	37

3.1.2	Determinação do pH_{pzc}	38
3.1.3	Teor de cinzas	39
3.1.4	Difração de Raio-X	39
3.1.5	FTIR	40
3.2	Caracterização textural	45
3.2.1	Área superficial BET	45
3.3	Ensaio Catalítico	48
3.3.1	Modelação cinética	52
3.3.2	Modelação cinética aos carvões preparados	56
3.3.3	Modelação cinética aos carvões reutilizados	61
4	Conclusões e Perspetivas Futuras	67
	Bibliografia	71
A	Princípios da química verde	77

LISTA DE FIGURAS

1.1	Grupos funcionais à superfície do carvão: a) Carbonilo; b) Éter ; c) Ácido Carboxílico ; d) Fenol; e) Lactona; f) Anidrido Carboxílico; g) Quinona . . .	4
1.2	Biomassa da conteira	8
1.3	Biocarvão	9
1.4	Representação sistemática do procedimento usado para preparar polímeros mesoporosos e estruturas de carbono (adaptado de [11])	11
1.5	Isotérmicas de adsorção de gases (adaptada de [43])	15
1.6	Ciclo de Histerese (adaptada de [43])	16
1.7	Esquema genérico da reação esterificação	19
2.1	Polímero mesoporoso	27
2.2	Reactor de vidro com o polímero mesoporoso para calcinação	28
2.3	Rampa de aquecimento para o polímero mesoestruturado	28
2.4	Impregnação da biomassa da conteira	29
2.5	Rampa de aquecimento para a biomassa da conteira	30
2.6	Rampa de aquecimento para a ativação física do carvão vegetal da acácia . .	31
2.7	Montagem reator batch utilizado nos ensaios catalíticos	34
3.1	Difratograma de raio-x as cinzas da conteira.	40
3.2	Difratograma de Raio-X as cinzas do carvão vegetal da acácia.	40
3.3	Espetros de FTIR do carvão comercial antes e depois da funcionalização. . .	41
3.4	Espetros de FTIR do carvão mesoestruturado antes e depois da funcionalização. .	42
3.5	Espetros de FTIR dos carvões da conteira após ativação química.	43
3.6	Espetros de FTIR dos carvões vegetal da acácia antes e depois da ativação física. .	44
3.7	Isotérmicas de adsorção de azoto.	45
3.8	Distribuição de tamanho de poros.	47
3.9	Conversões dos carvões ativados em função do álcool 1-Octanol.	49
3.10	Conversões dos carvões ativados em função do álcool Isoamílico.	49
3.11	Conversões dos carvões ativados em função do álcool 1-Hexanol.	49
3.12	Conversões dos álcoois com o catalisador RCC1.	50
3.13	Conversões dos álcoois com o catalisador RCSMix.	50
3.14	Conversões dos álcoois com o catalisador RCB1.	50
3.15	Conversões dos álcoois com o catalisador RCB2.	51

3.16 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCC1 nas reações com os álcoois.	56
3.17 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCSMix nas reações com os álcoois.	56
3.18 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCB1 nas reações com os álcoois.	57
3.19 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCB2 nas reações com os álcoois.	57
3.20 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para os catalisadores produzidos com o álcool Isoamílico.	58
3.21 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para os catalisadores produzidos com o álcool 1-Hexanol.	59
3.22 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para os catalisadores produzidos com o álcool 1-Octanol.	60
3.23 Curvas de conversão da primeira utilização e após reutilização dos catalisadores RCC1 e RCB2.	62
3.24 Curvas de conversão da primeira utilização e após reutilização dos catalisadores RCB1, RCSMix e RCAVA.	62
3.25 Gráfico das curvas de conversão dos catalisadores reutilizados.	63
3.26 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para o catalisador reutilizado RCSMix	64
3.27 Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para o catalisador reutilizado RCAVA	64

LISTA DE TABELAS

2.1	Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais	25
2.2	Características gerais do carvão granular ativado Norit GAC 1240	26
2.3	Reações realizadas para os três aromas	35
2.4	Reações realizadas com reutilização dos catalisadores	35
3.1	Análise elementar	37
3.2	Determinação do pH_{pzc}	38
3.3	Características obtidas pelas isotérmicas de adsorção	46
3.4	Constantes cinéticas obtidas pelo ajuste do modelo de Eley-Rideal modificado para RCC1 e RSCMix.	60
3.5	Constantes cinéticas obtidas pelo ajuste do modelo de Eley-Rideal modificado para RCB1 e RCB2.	61
3.6	Constantes cinéticas obtidas por ajuste do modelo de Eley Rideal para o catalisador reutilizado RSCMix_r.	64
3.7	Constantes cinéticas obtidas por ajuste do modelo de Eley Rideal para o catalisador reutilizado RCAVA_r.	64

SIGLAS

A_{BET} Área específica aparente.

BC Biomassa da conteira.

BJH Método de Barret, Joyner e Halenda.

CC Carvão comercial.

CVA Carvão vegetal da acácia.

DFT Teoria da densidade funcional.

DRX Difração de Raio-X.

EFSA European food safety authority.

EPA Environmental Protection Agency.

ER Modelo de Eley-Rideal.

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

GC Cromatografia gasosa.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry.

LHHW Modelo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson.

PH Modelo Pseudo-homogénio.

pH_{pzc} Ponto de carga zero (*Point of zero charge*).

RP Resol Precursor.

ENQUADRAMENTO TEÓRICO

1.1 Indústria - Química Verde

No início dos anos 90 foi introduzido pela Environmental Protection Agency (EPA), o conceito de "Green Chemistry" (Química Verde), com o objetivo de promover o desenvolvimento de processos que reduzissem ou eliminassem determinadas matérias-primas, solventes e reagentes perigosos para o meio ambiente e para a saúde humana [1]. Surgiu então a necessidade de desenvolver métodos "verdes", amigáveis ao meio ambiente. Métodos principalmente importantes na indústria química onde a síntese global de um composto pode levar à utilização de toneladas de reagentes num ano.

O objetivo seria então, reduzir o impacto no meio ambiente tanto em termos de poluição como em consumo de recursos através de processos de grande escala. Assim a execução de reações a temperatura ambiente eliminando a necessidade de aquecimento, a reciclagem de materiais, a procura de alternativas à utilização de substância tóxicas, e ainda a realização de reações em sistemas com base aquosa para substituir os solventes orgânicos perigosos [2], passam a ser objetivos no desenvolvimento de novos processos de produção. Ao diminuir o consumo de solventes e reagentes bem como as temperaturas e pressões de reação, diminuem-se as etapas de processo e os custos energéticos e de materiais [3], com vantagens ambientais e económicas.

Foi então desenvolvida por Paul Anastas e John Warner, uma lista de 12 princípios a seguir que descrevem a visão da química verde, a qual é reconhecida como uma metodologia para alcançar a rentabilidade e sustentabilidade - Anexo 1. O alcance destes princípios vai além das preocupações sobre os riscos de toxicidade, incluem a conservação de energia, a redução e gestão de resíduos, e considerações sobre o ciclo de vida, como o uso de matérias-primas renováveis e sustentáveis [4].

1.1.1 Catálise

Os princípios acima referidos identificam a catálise como uma das ferramentas mais importantes para a implementação da química verde, e como tal, esta tem vindo a ganhar importância a nível industrial devido à necessidade de realizar reações rápidas e limpas, para dar resposta ao constante aparecimento de novas necessidades e ao desenvolvimento de novos produtos.

A catálise oferece inúmeros benefícios “verdes”, incluindo menor exigência energética, aumento da seletividade e a diminuição da utilização de agentes de processamento e de separação, diminuindo a utilização de materiais tóxicos e a produção de resíduos. A catálise heterogénea, em particular, apoia os objetivos da química verde por proporcionar a facilidade de separação entre o produto e o catalisador, eliminando a necessidade de passos de separação mais exigentes como a destilação ou extração [3].

A catálise é um processo cíclico no qual o catalisador combina-se com os reagentes para formar compostos intermediários facilitando assim a transformação dos produtos. No final, sucede-se a normal regeneração do catalisador, ficando assim preparado para ser reutilizado num novo ciclo catalítico, sendo o seu tempo de vida ativa sempre superior à duração do ciclo reacional [5, 6].

Deste modo têm-se desenvolvidos catalisadores cada vez mais seletivos e eficientes que levam à redução dos resíduos químicos mantendo elevada eficiência dos processos. Alterações na estrutura dos catalisadores podem proporcionar melhorias significativas na seletividade, consumo de energia e uso de solventes, e deste modo aperfeiçoar as sínteses catalíticas. São vários os estudos que demonstram a elevada importância dos catalisadores em diferentes tipos de indústria e aplicações, como a indústria química [4, 7], farmacêutica [3, 4], petroquímica ou refinaria [4, 7–10], no controlo da poluição [7, 11, 12], e na produção de aromas e fragâncias [7, 9, 13], tornando-se indispensáveis para o desenvolvimento sustentável. A presença de um catalisador pode ser indispensável para que ocorra reação e, por isso, determinante para o processo, noutros casos a presença de um catalisador corresponde a processos em que estão envolvidas menores temperaturas e pressões, maior seletividade nos produtos e uma menor produção da quantidade de resíduos obtidos [3].

Os catalisadores podem ser divididos em duas categorias, catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos. Se os reagentes e o catalisador estiverem dissolvidos na mesma fase, a catálise diz-se homogénea, no entanto, possui uma desvantagem, a remoção do catalisador torna-se difícil. Quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases separadas, a catálise diz-se heterogénea e, neste caso, a reação química ocorre na interface entre as fases e o catalisador é facilmente removido do meio reacional.

As principais propriedades que caracterizam os catalisadores são seletividade pontual, usada para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas; seletividade global que determina o produto principal formado; atividade, velocidade das reações que eles catalisam; estabilidade, fundamental para ter uma vida útil longa; regenerabilidade, recuperação total ou parcial da sua atividade inicial; bem como as suas propriedades mecânicas e térmicas que determinam o correto escoamento do fluido no reator [14].

1.2 Carvões ativados como catalisadores

Os carvões ativados são muito frequentemente utilizados à escala industrial como adsorventes [15–22], em separações de líquidos e gases [15], como catalisadores e como suporte de catalisadores. Podem ser também aplicados na remoção de corantes, aromas, sabores e contaminantes [22], em purificação de água e outros processos de descontaminação [21–23], na remoção de orgânicos e inorgânicos poluentes indesejáveis [15, 19, 22], na purificação do ar de espaços comuns [22], na indústria alimentar [21–23], na produção de produtos químicos e farmacêuticos [22, 23] e ainda em armazenamento de gás [20, 21]. Industrialmente podem ser usados também na remoção simultânea de SO_2/NO_x de gases de combustão [24].

O elevado número de aplicações possíveis para o carvão ativado deve-se à sua área de superfície extremamente elevada e elevado volume microporoso, à grande capacidade de adsorção, à rápida cinética de adsorção e à relativa facilidade de regeneração [25]. O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais de partida que sejam constituídos essencialmente por carbono. É objetivo da presente tese, preparar um conjunto de carvões ativados com diferentes características texturais e funcionais, para serem aplicados como catalisadores ácidos em reações de esterificação.

Materiais de carbono

Materiais de carbono, como os carvões ativados, têm encontrado um número crescente de aplicações em catálise, seja como suportes para fases ativas ou como catalisadores, especialmente no campo da produção da química fina, sendo que o seu desempenho é determinado pelas suas características texturais e pela sua química de superfície [24, 26]. Na literatura encontramos alguns dos materiais porosos mais usados, como as argilas, a alumina e os nanotubos de carbono [27]. No entanto, o carvão ativado apresenta a grande vantagem de poder modificar a textura porosa de forma simples, bastando por vezes adaptar ou otimizar o procedimento de ativação, sendo possível obter carvões com diferentes áreas superficiais e distribuição de tamanho de poros, com variadas proporções de micro (tamanho poro $< 2\text{nm}$), meso ($2\text{--}50\text{nm}$) e macroporos ($> 50\text{nm}$) [26, 27].

A química de superfície desempenha um papel decisivo sobre as propriedades catalíticas do carvão ativado e está correlacionada com as propriedades catalíticas dos materiais de carbono. O desempenho de um catalisador depende da disponibilidade dos centros ativos e da capacidade de quimissorção dos reagentes para formar intermediários de superfície com a resistência adequada. Grupos funcionais com oxigénio ou azoto podem ser incorporados nos materiais de carbono por uma variedade de métodos [24].

De um modo geral, os materiais de carbono utilizados em catálise possuem uma estrutura de grafite na qual podem ser inseridos heteroátomos (O, N, H, Cl, S, ...), por diversos métodos, dando origem a uma variedade de grupos funcionais à superfície do carvão [24], onde a química de superfície é alterada por tratamentos com agentes oxidantes, quer na fase gasosa quer em solução, [28] ou por tratamento térmico [23]. Superfícies oxidadas podem ser criadas por tratamentos com H_2O_2 [23, 28, 29], NaOCl [29], $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ [23, 28, 29], AgNO_3 [29], H_2PtCl_6 [29], H_2SO_4 [23, 28] e o mais usualmente utilizado, HNO_3 [23, 28, 29], pois as suas propriedades oxidativas podem ser controladas através da concentração e temperatura [29].

No caso da oxidação em fase gasosa, esta aumenta a concentração de grupos carboxilos e carbonilos da superfície, enquanto a oxidação em fase líquida aumenta a concentração de ácidos carboxílicos [26]. Estes tratamentos fixam uma determinada quantidade de complexos de oxigénio na superfície do carvão tais como ácido carboxílico, carbonilo, lactona, fenol e éter, tornando os materiais de carbono mais hidrofílicos e ácidos, diminuindo o seu pH_{pzc} [28]. A remoção seletiva destes grupos funcionais pode ser conseguida através de tratamento térmico controlado do carvão sob atmosfera inerte, permitindo o controlo da funcionalização da superfície [26]. A Figura 1.1 representa os vários grupos funcionais ricos em oxigénio que se podem encontrar na superfície do carvão (imagem adaptada de [23]).

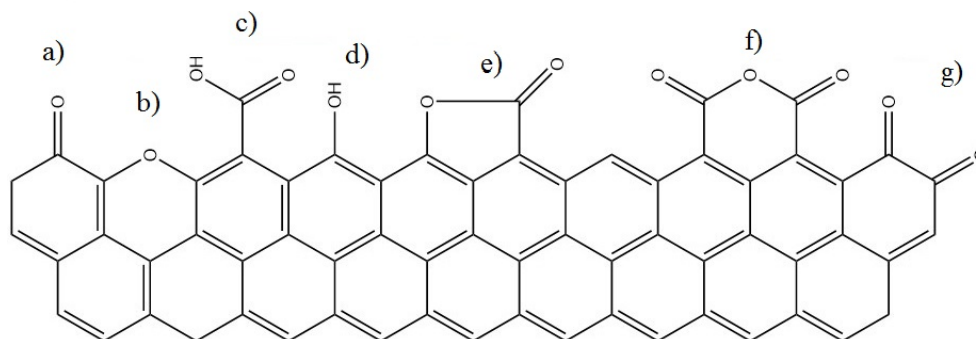


Figura 1.1: Grupos funcionais à superfície do carvão: a) Carbonilo; b) Éter ; c) Ácido Carboxílico ; d) Fenol; e) Lactona; f) Anidrido Carboxílico; g) Quinona

Precursores

Vários tipos de precursores são utilizados para a produção de carvão ativado. Geralmente são fósseis baseados em hidrocarbonetos, que são muito caros e não renováveis, como resíduos de petróleo, carvão betuminoso, lenhite. Outros precursores possíveis tem origem na biomassa natural, resíduos de biomassa, polímeros e resíduos carbonáceos. As características de superfície dos materiais de carbono estão fortemente influenciadas pela natureza química da matéria-prima precursora, pelas condições de ativação (física ou química) e pelo processo de tratamento térmico.

A escolha do precursor é em grande parte dependente da sua estabilidade, disponibilidade, custo e pureza, no entanto, o processo de fabrico e a aplicação pretendida para o produto também são considerações importantes. Os precursores mais utilizados são normalmente materiais orgânicos ricos em carbono, tais como, carvão, lenhite e madeira, a partir dos quais é produzido o carvão comercial ativado, no entanto são caros e não renováveis [23]. Embora o carvão seja o precursor mais frequentemente usado, os resíduos agrícolas e florestais em determinadas condições são vistos como uma escolha mais apropriada. Estes resíduos de biomassa são considerados uma importante matéria-prima, especialmente devido a dois fatores: são fontes renováveis e materiais de baixo custo. Além disso, estes resíduos podem ser processados a temperaturas abaixo dos 600°C, enquanto o carvão comum apenas produz melhores resultados quando processado a mais de 800°C [18]. De uma forma geral, o uso destes materiais como precursores contribui para a sustentabilidade ambiental, reduzindo resíduos e diminuindo a exigência energética do processo, mas também para a sustentabilidade económica, reduzindo custo e transformando resíduos em produtos de elevado valor acrescentado.

Assim, a conversão destes resíduos em carvão ativado contribui para aumentar o seu valor económico, ajuda a reduzir o custo de eliminação de resíduos e é uma matéria-prima potencialmente barata para o carvão ativado comercial [25].

1.2.1 Preparação de carvões ativados

As características finais dos carvões ativados resultam não só de uma boa escolha do precursor como também do seu método de síntese e ativação. No caso dos resíduos, estes podem ser convertidos em carvão ativado através da pirólise sob condições controladas, com ou sem qualquer tipo de ativação química prévia [30]. Para preparar carvões ativados, existem basicamente dois métodos: ativação física e ativação química. A ativação física inclui a carbonização do material inicial e de seguida a ativação do carbonizado com dióxido de carbono, ou vapor de água. Na ativação química, são utilizados agentes ativantes, tais como cloreto de zinco ou ácido fosfórico, para a ativação de materiais lenhocelulósicos que não foram carbonizados previamente [15, 25].

Ativação Química

No processo de ativação química o precursor é misturado com os agentes químicos de ativação. Este processo tem a vantagem de poder ser realizado em apenas uma etapa, carbonização e ativação simultâneas, e de ter associado um baixo custo energético pois ocorre a temperaturas mais baixas e com um tempo de ativação menor, resultando no desenvolvimento de uma estrutura porosa bem desenvolvida, no entanto, possui preocupações ambientais devido à utilização de agentes químicos [30], e à necessidade de lavagem do carvão ativado para remoção do agente ativante.

A matéria-prima é primeiramente impregnada com determinados produtos químicos, em proporções específicas antes da carbonização, que são, tipicamente, uma base forte, um ácido ou um sal [18]. São vários os agentes químicos de ativação que podem ser utilizados na ativação de materiais lenhocelulósicos, que não tenham sido carbonizados previamente [25]. Na literatura encontram-se procedimentos de ativação química utilizando KOH [12, 23, 30, 31], ZnCl [25, 30, 31], H₃PO₄ [11, 12, 15, 17–20, 22, 23, 25, 30, 31], (NH₄)₂HPO₄ [23], K₂CO₃ [23, 30, 31], entre outros. No entanto, muitos possuem desvantagens ambientais associadas, assim como problemas de recuperação e de corrosão, além de não poderem ser utilizados na indústria farmacêutica e alimentar devido à possibilidade de contaminação do produto. No passo seguinte, a matéria-prima impregnada é carbonizada a baixas temperaturas (inferiores às temperaturas de carbonização pela ativação física) e na fase final passa ao passo da lavagem, de modo a remover os componentes do produto químico ainda impregnados no carvão ativado, desenvolvendo porosidade no carvão [23].

Neste trabalho o agente químico de ativação selecionado é o ácido fosfórico por ser um agente químico amplamente utilizado para preparar carvões ativados utilizando biomassa natural [31] e, por possuir um caráter altamente polar que controla as interações químicas e físicas que ocorrem na solução com o substrato durante o tratamento de impregnação, tornando a concentração da solução suscetível de ser o fator principal do processo de ativação [15]. O ácido fosfórico oferece mais eficácia na produção de mesoporos, resultando em maiores volumes de poros, mais rendimento na produção do carvão ativado e exige menores temperaturas de ativação em relação a outros agentes [23].

O passo da impregnação é fundamental para o processo de ativação química e é fortemente influenciada pela razão entre a massa do agente ativante e a massa do precursor. O rácio escolhido tem efeitos significativos no desenvolvimento da porosidade. Os rácios normalmente encontrados na literatura para ativação com ácido fosfórico são, 1:1 [18, 23, 25] 1:2 [19], 2:1 [11, 23, 25]; 1:3 [32]; 3:1 [23, 25], 1:4 [15, 20], 4:1 [25]. A reação da lenhocelulose com o ácido fosfórico dá-se logo que os componentes são misturados, o ácido ataca primeiramente a hemicelulose e a lenhina uma vez que a celulose

é mais resistente à hidrólise ácida. Para além disso, a presença de ácido fosfórico durante a ativação promove a despolimerização, desidratação, e redistribuição de biopolímeros constituintes, e favorece a conversão de compostos aromáticos alifáticos, aumentando assim o rendimento em carvão ativado.

O processo de ativação é então feito no sentido de desenvolver um carvão de elevada área superficial com o tamanho de poro desejado, otimizando os parâmetros do processo tais como tempo de ativação, temperatura e razão de impregnação. No entanto, vários estudos revelaram que a variável mais importante para o desenvolvimento da porosidade do carvão ativado é a razão entre o precursor e o agente químico [25].

Ativação Física

Ativação física é um processo composto por duas etapas. Primeiramente uma carbonização, seguida pela ativação do carvão resultante a uma temperatura elevada na presença de gases oxidantes, tais como, dióxido de carbono, vapor ou ar. A atuação destes gases promove a remoção de carbono da estrutura carbonosa, resultando na desobstrução dos poros e no desenvolvimento da estrutura porosa. Ocorre também um aumento do volume meso e microporoso que resulta numa maior área superficial do carvão [33]. O gás de ativação normalmente utilizado é o CO_2 , uma vez que é limpo, fácil de manusear e facilita o controlo do processo de ativação devido à lenta velocidade de reação [30] onde as temperaturas de carbonização variam geralmente entre os 400 e 850°C e a temperatura de ativação entre os 600-900°C [23, 30]. A ativação, ou a oxidação, é realizada por exposição do material carbonizado a gases como o dióxido de carbono, ou o vapor de água, a altas temperaturas para promover a oxidação da superfície [18].

De acordo com a literatura, durante a carbonização ocorre a redução do teor de voláteis do material precursor resultando num carvão com um conteúdo de carbono fixo suficiente para futura ativação. Os poros são formados devido à entrada de gases oxidantes para o carvão durante o processo de gaseificação, eliminando primeiro os átomos de carbono mais reativos, gerando porosidade e originando um carvão com elevada porosidade e estrutura ordenada [23].

Variações no gás de ativação tem impactos diferentes na estrutura final dos poros do carvão. No entanto, as condições de ativação, tais como, a rampa de aquecimento, o tempo de permanência, a temperatura e o fluxo do gás de ativação, podem ser otimizadas de modo a obter uma elevada área de superfície e elevado volume poroso [34].

A ativação física comparativamente a ativação química parece ter menos problemas associados, quer a nível económico quer ambiental. O manuseamento de produtos químicos tóxicos e o consequente tratamento dos resíduos produzidos na ativação química justificam que, a ativação física seja considerada mais barata e amiga do ambiente e, portanto, muito utilizada na indústria para produzir adsorventes eficazes.

1.2.2 Carvões ativados derivados da biomassa

O carvão ativado derivado da biomassa é obtido a partir de um processo cuidado e controlado de desidratação, carbonização e oxidação das substâncias orgânicas [22]. Estudos realizados relatam que vários tipos de precursores podem ser utilizados para produzir carvões ativados, como biomassas naturais ou resíduos da mesma, como resíduos agrícolas ou florestais [12, 22, 25, 31, 32, 34, 35], os quais são abundantes e considerados matéria-prima renovável com elevado teor de carbono.

Os subprodutos agrícolas têm-se mostrado matérias-primas promissoras para a produção de carvão ativado com elevada capacidade de adsorção, resistência mecânicas e baixo teor de cinzas. A literatura indica muitas tentativas de obtenção de carvões ativados de baixo custo a partir de resíduos agrícolas [30] como, madeiras [11, 17, 22, 23, 25, 30], sementes e cascas de frutas [12, 18, 25, 31], resíduos de óleo de palma [17], casca de coco [17, 22, 23, 25, 31], grãos de café [21, 25], caroços de azeitona [23, 30, 35], colza [30], cascas de amêndoa [19, 30], casca de semente de girassol [11, 20, 30], cascas de avelã [23, 30], palmeira e óleo de palmeira [19, 22, 30, 35], trigo [30], palha [22, 30], cascas de nozes [30, 31], cascas de arroz [15, 17, 23, 30], espigas e cascas de milho [21, 23, 30, 31, 35], sementes de uva [30], cascas de amendoim [18, 19], bagaço de variados resíduos [11, 17, 20–23, 30], etc.

Conteira

Hedygium gardnerianum, mais conhecida como Conteira, é uma planta original da Ásia (Índia, entre os Himalaias e o Nepal), que foi introduzida nos Açores e na Madeira por razões ornamentais. Trata-se de uma planta invasora que se propaga preferencialmente em zonas húmidas, áreas florestais e agrícolas. O seu rápido crescimento leva à formação de vastas e densas colónias que sufocam o desenvolvimento da vegetação nativa, podendo levar à modificação do habitat natural dos animais nativos e eventualmente ameaçar a integridade dos ecossistemas florestais, sendo por isso necessário proceder à sua remoção periódica [36].



Figura 1.2: Biomassa da conteira

A conteira é um material lenhocelulósico com hemicelulose, celulose e lenhina e, pode, portanto, ser considerada uma matéria-prima adequada para obter carvões ativados com boas propriedades de adsorção e catálise [15]. A conversão deste material lenhocelulósico em carvão ativado vai aumentar o seu valor económico, ajudar a reduzir o custo de eliminação dos seus resíduos, e fornecer uma matéria-prima potencialmente barata [25].

Carvão vegetal da Acácia

A Acácia Austrália e Mimosa são plantas invasoras infestantes que condicionam o desenvolvimento natural das florestas nacionais. A madeira da Acácia, juntamente com resíduos de madeiras resultantes da limpeza das florestas, é transformada num biocarvão ecológico, biológico e limpo, que possui um elevado teor de carbono e muito poucos voláteis. Este biocarvão pode ser utilizado em churrasqueiras tornando-se num produto vantajoso em relação aos tradicionais, pois não liberta qualquer fumo e não faz chama, devido à ausência total de gases tóxicos, combustíveis e alcatrões. Trata-se, portanto, de um produto não poluente, pois não liberta nada que seja tóxico para os alimentos ou para as pessoas que o estão a utilizar.

Um subproduto da pirólise desta biomassa é um produto chamado ecochar, que corresponde a 10% do produto final da pirólise. O tamanho de grão deste produto é inferior às especificações para uso como carvão de churrasco, o qual é então utilizado na reestruturação de solos agrícolas e florestais, em vinhas, hortas, pomares e olivais. Este biocarvão contribui para a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera pois devolve ao solo o carbono retirado pelo processo de produção, funcionando também como um "ímã" para a água e os fertilizantes, pois a sua estrutura porosa retém os nutrientes e a água, reduzindo a necessidade de utilização destes em 40% na produção agrícola. Deste modo, este produto contribuiu para o desenvolvimento e sustentabilidade das nossas florestas e para um avanço muito importante no combate à poluição e diminuição do efeito de estufa.



Figura 1.3: Biocarvão

No entanto, a empresa responsável por este carvão vegetal vende o biocarvão como um subproduto de baixo valor e, portanto, a sua possível valorização para aplicações de maior valor acrescentado, como é o caso da catálise, tem o objetivo de o transformar num produto de interesse para o mercado com maior valor acrescentado. Para a valorização deste biocarvão e possível aplicação em catálise, é necessário proceder à sua ativação para provocar o desenvolvimento de estruturas porosas e possibilitar o desempenho eficaz deste material.

1.2.3 Carvão mesoestruturado

Os materiais porosos com estruturas de poros bem definidas possuem um grande potencial para as mais variadas aplicações, tais como, na separação de gás, biorreatores, sensores, dielétricos, isolamento térmico, microeletroforese, armazenamento de energia suportes de catalisadores e catalisadores [27, 37–39].

Devido aos recentes avanços na produção de materiais mesoporosos ordenados, a combinação única das suas arquiteturas uniformes, tornam viáveis propriedades como, a área superfície elevada, a condutividade elétrica, a resistência à corrosão e as propriedades específicas de superfície, melhorando o seu desempenho nas várias aplicações [38].

A maior parte das estruturas poliméricas porosas preparadas são desordenadas com distribuição de tamanho de poros alargadas, devido à contração e dilatação das variações de volume e aos defeitos estruturais formados durante a remoção do agente estruturante. Além disso, a estrutura porosa possui uma resistência bastante baixa à temperatura e aos solventes uma vez que os materiais são formados por fracas ligações de Van der Waals e não por ligações covalentes [37]. No entanto, a síntese de materiais mesoporosos pode ser melhorada, pois esta depende das condições de síntese, da fonte de sílica ou do tipo de agente tensioativo utilizado [27].

Materiais de carbono, incluindo fulerenos e nanotubos, têm atraído muita atenção devido às suas propriedades relevantes. No entanto, o processo tradicional de carbonização dos carvões ativados só pode gerar porosidade com um tamanho de poro sintonizável, mas as estruturas de poros não são regulares [37].

Foi então desenvolvido um método de nano moldagem para preparar réplicas de carbono mesoporoso através da carbonização de sílica mesoporosa preenchida com sacarose, com a consequente retirada da base de sílica por HF ou NaOH. A síntese destas réplicas é lenta e dispendiosa, mas permite obter matrizes ordenadas. No entanto, continua a ser um desafio preparar carvões mesoporosos regulares que se podem aplicar em catálise, adsorção, separações, etc.

Foi, portanto, descrita uma síntese simples e reproduzível de polímeros mesoporosos extremamente ordenados e estáveis utilizando um surfatante anfílico como agente estruturante à semelhança do processo de síntese da sílica mesoporosa.

Como precursor foi escolhido o resol (fenol/formaldeído), por se tratar de um precursor barato e capaz de formar até três ligações covalentes por termopolimerização, criando uma estrutura semelhante à de um zeólito. Estes polímeros com redes rígidas, podem ser diretamente transformados através de um processo de carbonização, em estruturas bem ordenadas e ultra estáveis de mesoporos, as quais possuem grandes e uniformes mesoporos, com elevadas áreas de superfície e volume de poros. Estas mesoestruturas podem ser adaptadas de 2D para 3D ajustando a razão de massa do polímero precursor e os anfífilos.

A escolha de um bom resol precursor é a chave para o êxito da organização das mesoestruturas pois o resol tem um grande número de grupos hidroxilo (-OH) que podem interagir fortemente com copolímeros tribloco através da formação de ligações de hidrogênio.

Existem muitos tipos de agentes tensioativos anfífilos que podem ser usados como templates, tais como, copolímeros tribloco, agentes catiónicos, e oligômeros de alquila não iônicos. Com uma termopolimerização simples do resol a baixas temperaturas (100-140°C) em todo o copolímero tribloco, é possível gerar uma rede de hidrocarbonetos rígida com três anéis de benzeno unidos por ligações covalentes, tipo zeólito. Um processo de carbonização com uma lenta taxa de carbonização, sob azoto, é ideal para preparar estruturas ordenadas de carvões mesoporosos [37]. A seguinte figura retirada da literatura [37] ilustra os diferentes mecanismos de formação das estruturas porosas ordenadas usando o método descrito.

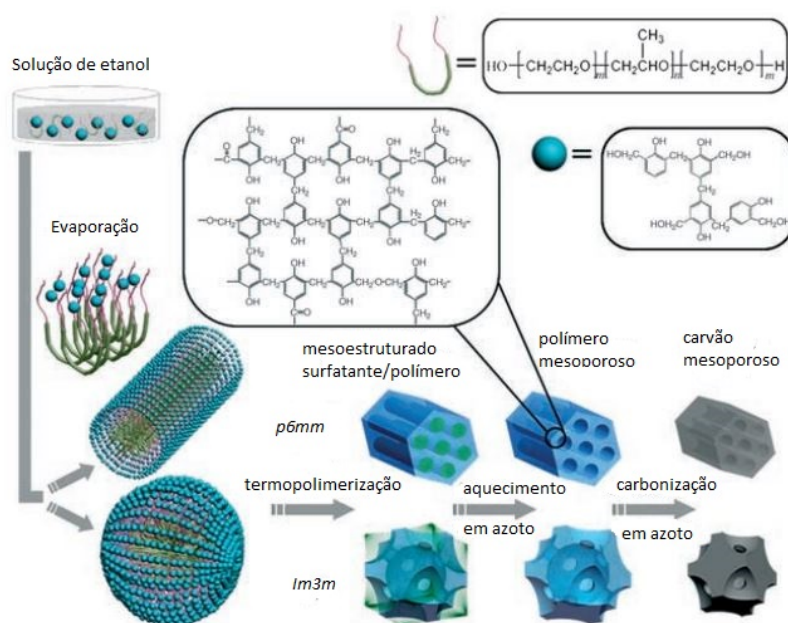


Figura 1.4: Representação sistemática do procedimento usado para preparar polímeros mesoporosos e estruturas de carbono (adaptado de [11])

1.3 Técnicas de caracterização de carvões

A caracterização de carvões heterogêneos é fundamental para explicar e prever algumas das suas propriedades catalíticas principais, tais como, a atividade, seletividade e estabilidade. Esta caracterização pode ser química ou textural.

1.3.1 Caracterização Química

Após a preparação dos carvões ativados é necessário conhecer a sua composição química, para tal são utilizados vários métodos, tais como o pH no ponto de carga zero, a difração de Raio-X e a Espectroscopia de infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR).

1.3.1.1 Análise Elementar

Uma técnica que fornece informação de modo a estimar os possíveis grupos funcionais à superfície do carvão, é a análise elementar. Esta fornece os parâmetros necessários para conhecer a composição do carvão, pois consiste na determinação percentual em massa de carbono, enxofre, hidrogénio e azoto. Para a determinação das quantidades de carbono, azoto, hidrogénio e enxofre (C,N,H e S), é feita a combustão da amostra de carvão a altas temperaturas (geralmente 1473 K), na presença de uma corrente de oxigénio e são analisados os compostos resultantes dessa combustão. Na maioria dos casos a quantidade de oxigénio é determinada pela diferença entre 100 e as percentagens dos outros compostos medidos (C,N,H e S).

1.3.1.2 Determinação do PH_{pzc}

O Ponto de carga zero (*Point of zero charge*) (pH_{pzc}) é também um parâmetro importante na caracterização de qualquer carvão ativado, este determina o pH necessário para que a superfície do carvão apresente carga zero.

Noh e Schwarz apresentaram um modelo segundo o qual se admite que, se pH_{pzc}=7, o pH da mistura (água - carvão) é independente da massa da amostra existente. No entanto, quando o pH_{pzc}≠7, esta variação deve-se à dissociação dos grupos ionizáveis da superfície. Os carvões que apresentarem um pH_{pzc}>7, são denominados de carvões básicos, enquanto que os carvões ácidos apresentam um pH_{pzc}<7. Este método indica-nos o estado de oxidação da superfície dos carvões, uma vez que permite identificar a variação da acidez ou basicidade da superfície após o tratamento de funcionalização [40]. Em solução, os grupos ácidos de *Brönsted* presentes na superfície do carvão tendem a doar protões a moléculas de água, ficando assim a superfície do carvão carregada negativamente. Por outro lado, as bases de *Lewis* adsorvem protões da solução, ficando a superfície carregada positivamente. As propriedades ácidas de um carvão devem-se sobretudo ao facto de a maioria dos grupos funcionais que contêm oxigénio se comportarem como ácidos de *Brönsted*.

1.3.1.3 Teor de Cinzas

Cinzas são o material inorgânico que resulta da combustão da matéria orgânica a altas temperaturas. A sua determinação fornece uma estimativa dos minerais presentes no carvão que são importantes para os processos em curso, pois podem influenciá-los de forma negativa ou positiva.

1.3.1.4 Difração de Raio-X

A Difração de Raio-X (DRX), ou método de pós, permite estudar estruturas cristalinas de compostos simples e de simetria elevada através de uma radiação monocromática de comprimento de onda λ , que é aplicada em amostras que são constituídas por um grande número de cristalites de orientação aleatória.

Considera-se que existe um determinado número de cristalites que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, ou seja, que seguem a Lei de Bragg dada por $n\lambda = 2d(hkl)$, onde: n representa o número inteiro de comprimento de onda, θ é o ângulo de Bragg, d a distância entre os planos inter-reticulados e hkl representa os índices de Miller da família de planos hkl (números inteiros à razão entre as dimensões da malha cristalina e as distâncias de interseção dos respetivos planos nos eixos cristalográficos). Deste modo, a fórmula de Bragg define as direções possíveis dos raios difratados.

A DRX é então uma técnica analítica utilizada para identificar quais os materiais presentes numa determinada amostra, neste caso, nas cinzas, através dos valores dos picos que são obtidos em forma de riscas a uma escala relativa. A partir do difratograma obtido de uma determinada substância é possível proceder à sua identificação comparando-o com os difratogramas de referência da literatura [14].

1.3.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) é uma técnica de espectroscopia que pode ser usada para obter informação sobre a estrutura química de um material. Esta análise tem por base o princípio de que todas as ligações atómicas e grupos funcionais de uma determinada molécula, exibem vibrações associadas a frequências específicas que se situam na região do infravermelho ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) [41].

1.3.2 Caracterização Textural

A textura de um catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios entre os grãos e determina a sua porosidade. A caracterização textural é importante para compreender o comportamento cinético do catalisador e exige a determinação de alguns parâmetros, tais como, a área de superfície (S), a porosidade (ϵ), o volume específico de poros (V_p) e distribuição de tamanho de poros. Podendo estes ser classificados como, macroporos ($>50\text{nm}$), mesoporos ($2\text{-}50\text{nm}$) e microporos ($<2\text{nm}$). A determinação destes parâmetros é realizada a partir das isotérmicas de adsorção física [14].

1.3.2.1 Isotérmicas de Adsorção Física

A técnica de caracterização de catalisadores por adsorção de azoto é largamente usada com a finalidade de determinar as características texturais do material e em particular do catalisador. O ponto essencial desta técnica passa pela determinação das isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a 77K, permitindo determinar a área superficial, o volume médio de poros e a distribuição do tamanho de poros do catalisador [42].

Uma isotérmica de adsorção azoto-carvão, não é mais que uma representação gráfica onde, n^a (quantidade adsorvida) é representada em função da pressão relativa p/p_0 , em que p_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio, ou em função da pressão (p), quando a determinação é feita a uma temperatura superior à crítica [14].

As isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, como apresentado na Figura 1.5 [14, 43, 44].

Isotérmicas do tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo, carvões ativados ou zeólitos, sendo determinada pelo volume microporoso acessível, em vez de pela área de superfície interna. Caracterizam-se pela existência de um patamar que corresponde ao preenchimento dos microporos e a sua altura está relacionada com o volume desses poros.

Isotérmicas do tipo II traduzem a adsorção em multicamada e estão associadas à adsorção física de sólidos não porosos ou macroporosos. O ponto B indica o fim da fase de preenchimento da primeira camada adsorvida.

Isotérmicas do tipo III são convexas em relação a p/p_0 e não apresentam um ponto B. Isotérmicas deste tipo não são comuns indicando a que a adsorção é menos energética comparativamente à isotérmica do tipo II. Para além disso, correspondem a um mecanismo de adsorção onde as interações gás-sólido são particularmente fracas.

Isotérmicas do tipo IV correspondem às isotérmicas tipo II quando o sólido apresenta mesoporos. Podem também apresentar um ciclo de histerese, que se dá quando o mecanismo de preenchimento dos mesoporos por condensação capilar, não é igual ao mecanismo de dessorção dos mesmos.

Isotérmicas do tipo V correspondem às isotérmicas do tipo III e como essas, não são comuns. São dadas por sólidos micro e mesoporosos em que a adsorção é baseada na fraca interação gás-sólido. No entanto podem ser obtidas por determinados adsorventes porosos.

Isotérmicas do tipo VI representam o mecanismo de adsorção em multicamadas sobre superfícies uniformes não porosas. Cada patamar representa a formação de uma camada a diferentes pressões relativas. Neste caso, ocorre a ocorrência de adsorção cooperativa, onde as camadas vão sendo adsorvidas facilitando a adsorção da camada seguinte.

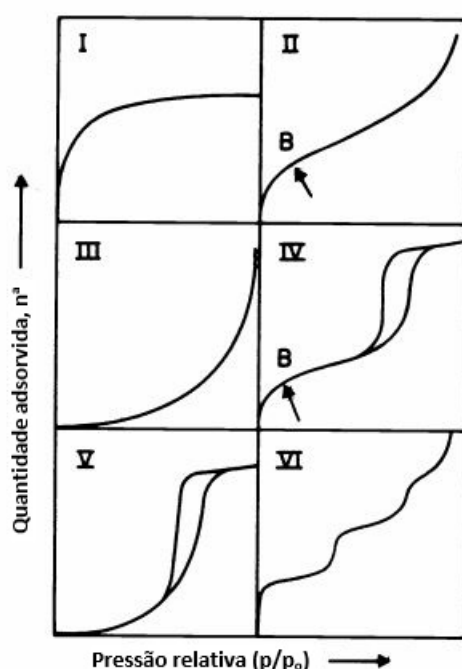


Figura 1.5: Isotérmicas de adsorção de gases (adaptada de [43])

Associadas à isotérmica do tipo IV, podem identificar-se quatro tipos de histerese, caracterizadas pela presença de diferentes tipos de poros. Este fenômeno está associado à diferença de pressões durante a evaporação do líquido no interior dos poros e de saturação durante a condensação do vapor.

Segundo a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), podem identificar-se quatro tipos de histerese, como mostra na Figura 1.6, onde correspondem diferentes estruturas de poros [14].

Histerese tipo H1, é caracterizada pela existência de dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos. Está normalmente associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e ordenadas.

Histerese tipo H2, possui apenas um ramo de dessorção e é praticamente vertical. É originada por adsorventes porosos aos quais corresponde uma distribuição de tamanho de poros definida. Pode associar-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com forma de gargalo de uma garrafa.

Histerese tipo H3, caracteriza-se pela presença de dois ramos da isotérmica, assintotas relativamente à vertical $p/p_0=1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Histerese tipo H4, é caracterizada por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma vasta gama de valores da pressão relativa. Está também associado a poros estreitos em fenda. Pode ainda ser indicativa da presença de microporos se estiver associada a uma isotérmica tipo I.

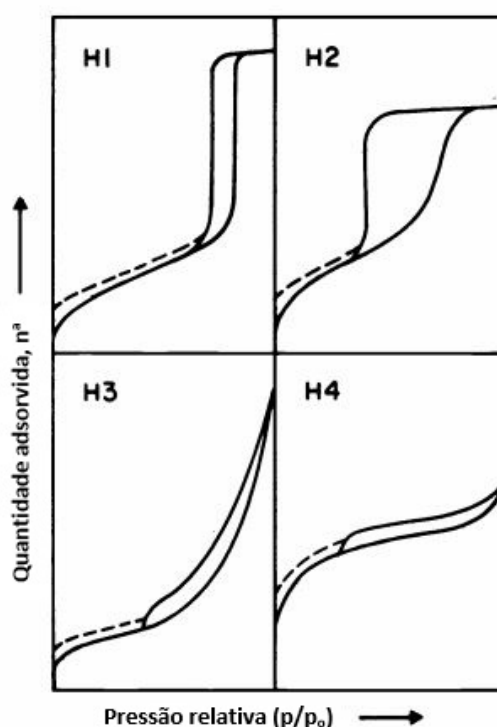


Figura 1.6: Ciclo de Histerese (adaptada de [43])

1.3.2.2 Métodos de análise das isotérmicas de adsorção

Existem vários métodos de análise das isotérmicas de adsorção de forma a obter os parâmetros estruturais necessários para a completa caracterização dos materiais, como a área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros.

Modelo e equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

O modelo de Brunauer, Emmett e Teller foi inicialmente desenvolvido para descrever isotérmicas do tipo II, no entanto, com valores apropriados dos parâmetros, ela pode representar os outros tipos de isotérmicas.

Tal como na isotérmica de Langmuir, admite a existência de um equilíbrio dinâmico de adsorção-desorção, mas tem em conta a possibilidade de formação de múltiplas camadas adsorvidas. Esta dedução segue alguns pressupostos, tais como:

- ✓ a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desorção em cada camada;
- ✓ a partir da segunda camada, o calor de adsorção é constante e igual ao calor de condensação;
- ✓ quando $p=p_0$, o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Deste modo, é possível obter a equação de B.E.T. sob a forma linear:

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0} \quad (1.1)$$

Onde n^a representa a quantidade absorvida à pressão relativa p/p_0 , n_m^a a quantidade absorvida necessária para preencher uma monocamada e a constante c é dada por: $c=\exp(E_1-E_L)/RT$, em que o E_1 é o calor de adsorção na primeira camada e E_L é o calor de condensação.

Representando $(p/p_0)/(n^a(1-p/p_0))$ em função de p/p_0 obtém-se uma reta de declive $\alpha=(c-1)/n_m^a c$ e ordenada na origem igual $i=1/n_m^a c$. Então $n_m^a=1/(\alpha+i)$.

Uma vez que, n_m^a representa a quantidade de adsorvido necessária para preencher a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido será:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (1.2)$$

em que:

N_A = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m = área ocupada por uma molécula de adsorvido

n_m^a = capacidade da monocamada (mol/g)

Determinação do volume específico

O volume específico de poros, V_p (cm^3/g), calcula-se a partir das isotérmicas de tipo IV por aplicação da Regra de Gurvitsch:

$$V_p = n_{sat}^a V_M^l \quad (1.3)$$

em que:

n_{sat}^a = quantidade adsorvida na saturação (mol/g)

V_M^l = volume molar adsorvido no estado líquido (cm^3/mol)

Modelos empíricos de análise de isotérmicas - Método αS

O método- αS determina o volume microporoso e baseia-se na comparação entre a isotérmica experimental e uma isotérmica padrão de um material não poroso com as mesmas características superficiais.

Desenvolvido por Gregg e Sing, com uma simples alteração ao método- t , em que n_m é substituído por n_s , que representa a quantidade adsorvida a uma dada P/P_0 , foi desenvolvido o método- αS . Este método estima o volume microporoso e a área de superfície e não requer a determinação da capacidade da monocamada, permitindo uma comparação mais direta entre a isotérmica experimental e a isotérmica de padrão.

A isotérmica padrão deste método é um gráfico de quantidade de gás adsorvido, normalizada a uma pressão relativa fixa, em relação a P/P_0 . Na prática, a pressão relativa fixa, é normalmente $P/P_0 = 0,4$, de modo a garantir o preenchimento dos microporos. O quociente de $n^a/n_{0,4}$ é designado por αS e a isotérmica para o material padrão é obtida representando graficamente αs em função de P/P_0 [45].

1.3.2.3 Distribuição de tamanho de poros

Existem vários métodos para calcular a distribuição de tamanho de poros, grande parte deles são baseados ou na equação de Kelvin ou no método Horvath-Kawazoe e suas respetivas alterações.

Método de Barret, Joyner e Halenda (BJH)

O método BJH foi proposto em 1951 e foi originalmente desenvolvido para adsorventes porosos relativamente grandes com uma vasta distribuição de tamanho de poros. Foi assumido que os poros eram em forma cilíndrica e que o raio capilar era igual à soma do raio de Kelvin com a espessura do filme adsorvido nas paredes dos poros [46]. Deste modo, tornou-se um procedimento para calcular a distribuição de tamanhos de poros que se baseia na equação de Kelvin para o enchimento dos poros. Aplica-se apenas em mesoporos e pequenos macroporos [47].

Teoria da densidade funcional (DFT)

Modelo proposto por Seaton et al. em 1989 para calcular a distribuição de tamanho de poros em toda a extensão do material, a partir de isotérmicas de adsorção. Este método fornece uma abordagem mais fundamentada para o cálculo de parâmetros da estrutura de poros, em comparação com os métodos baseados na equação de Kelvin [48].

1.4 Reações de Esterificação

De modo a estudar a capacidade catalítica dos carvões sintetizados, foi selecionado proceder ao estudo de reações de esterificação na síntese de alguns aromas. Os ésteres orgânicos são uma classe de substâncias químicas muito importante que encontra aplicações em diferentes áreas da indústria química, tais como perfumes, sabores, produtos farmacêuticos, plastificantes, solventes e intermediários [49].

Nas reações estudadas foram utilizados o ácido acético glacial, e os álcoois Octanol, Isoamílico e Hexanol, com a finalidade de sintetizar os aromas da laranja, banana e maçã, respetivamente.

O éster do álcool isoamílico, ou seja, acetato de isoamilo, encontra variadas aplicações industriais. Além de ser muito utilizado como aromatizante artificial (sabor de banana), pode ainda ser utilizado como aditivo em cigarros, e como solvente de taninos, de nitro-celulose, vernizes e cânfora [50, 51].

Na esterificação são geralmente utilizados ácidos carboxílicos que reagem com um álcool, dando origem a um éster e água.

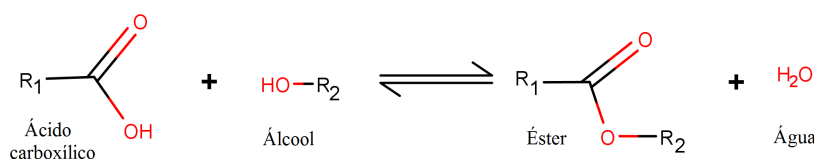


Figura 1.7: Esquema genérico da reação esterificação

A reação de esterificação é um processo em fase líquida, onde a conversão dos reagentes é determinada pelo equilíbrio. Tipicamente, as reações de esterificação são muito lentas podendo chegar a requerer vários dias para atingir o equilíbrio na ausência de catalisador. Assim, estas reações reversíveis ocorrem na presença de um catalisador com boa atividade catalítica, este tem a função de aumentar a velocidade das reações e de lhes proporcionar uma maior conversão. Tradicionalmente os catalisadores mais utilizados para promover a reação são ácidos inorgânicos em fase homogénea como o ácido sulfúrico, fluorídrico, ácido p-tolueno sulfónico entre outros. No entanto, estes compostos apresentam todas as desvantagens de um processo homogéneo, com difícil separação e purificação dos produtos e ainda desvantagens no processo associadas a corrosão e difícil manuseamento destes compostos [52]. A cinética das reações de esterificação pode ser expressa utilizando vários modelos, tais como, o Modelo Pseudo-homogénio (PH), o Modelo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) ou o Modelo de Eley-Rideal (ER) [45].

1.4.1 Modelação cinética

Modelo Pseudo-homogêneo (PH)

O modelo pseudo-homogêneo assume que a reação se dá apenas em fase líquida, ou seja, a reação dá-se entre moléculas não adsorvidas. A equação química pode ser descrita da seguinte forma [14, 41, 53, 54]:



Balanço ao reator:

$$r'_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{N_{A0}}{W} \frac{dX}{dt} \Leftrightarrow -r'_A = C_{A0} \frac{V}{W} \frac{dX}{dt} \Leftrightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{-r_A W}{C_{A0} V} \quad (1.5)$$

A lei cinética é dada por:

$$-r_A = k' \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{Ke} \right) \quad (1.6)$$

Assumindo que não existem produtos no início, vem:

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad C_B = C_{A0}(\theta_B - X) \quad C_C = C_D = C_{A0}X \quad (1.7)$$

$$-r_A = k'_{ap} C_{A0}^2 \left[(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{Ke_{ap}} \right] \quad (1.8)$$

Condensando o balanço ao reator com a lei cinética e aplicando o método de Euler, obtém-se:

$$X_{i+1} = X_i + k'_{ap} \frac{W}{V} C_{A0} \left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{Ke_{ap}} \right] \Delta t \quad (1.9)$$

Onde:

W - massa de catalisador utilizada (g_{cat});

V - volume da mistura reacional (L);

k'ap representa a constante cinética aparente (L².mol⁻¹.g_{cat}⁻¹.min⁻¹);

C_{A0} - concentração inicial da espécie A (mol.L⁻¹);

X - conversão da reação;

θ_B - é definido como a razão entre a concentração inicial de B e a concentração inicial de A;

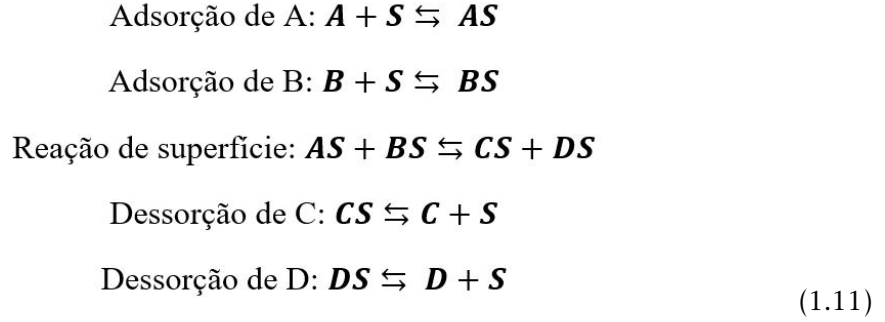
Ke_{ap} a constante de equilíbrio aparente.

Modelo Langmuir-Hinshelwood (LH)

O modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) assume que a reação ocorre entre espécies adsorvidas. No entanto, todas as espécies adsorvem, tal como se pode verificar no seguinte mecanismo proposto. A reação genérica é dada por [14, 41, 53, 54]:



Esta hipótese considera que, apesar de todas as espécies adsorverem, a reação de superfície dá origem apenas a um produto adsorvido, como se pode verificar no seguinte mecanismo reacional proposto:



Sendo:

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{C_{AS}}{C_A C_S} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S \\ K_B &= \frac{C_{BS}}{C_B C_S} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S \\ K_C &= \frac{C_{CS}}{C_C C_S} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S \\ K_D &= \frac{C_{DS}}{C_D C_S} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S \\ K_S &= \frac{k'_S}{k'_{-S}} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Considerando a reação de superfície como o passo controlador

$$-r_A = K_S \left(C_{AS} C_{BS} - \frac{C_{CS} C_{DS}}{K_{e_s}} \right) \Leftrightarrow -r_A = K_S \left(K_A C_A K_B C_B - \frac{K_C C_C K_D C_D}{K_{e_s}} \right) C_S^2 \quad (1.13)$$

Sabendo que a concentração total de centros activos é dada por:

$$C_t = C_s(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D) \quad (1.14)$$

Substituindo na lei cinética:

$$-r_A = \frac{K_S C_t^2 \left(K_A C_A K_B C_B - \frac{K_C C_C K_D C_D}{K_{e_s}} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \quad (1.15)$$

Fazendo:

$$k'_{ap} = k'_s K_A K_B C_t^2 \quad (1.16)$$

$$K_{e_{ap}} = \frac{K_S K_A K_B}{K_C K_D} \quad (1.17)$$

Vem:

$$-r'_A = \frac{k'_{ap} \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_{e_{ap}}} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \quad (1.18)$$

Sendo que:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0}(1 - X) \\ C_B &= C_{A0}(\theta_B - X) \\ C_C &= C_D = C_{A0}X \end{aligned} \quad (1.19)$$

Considerando a lei cinética e o balanço ao reator, e aplicando o método de Euler obtém-se:

$$X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} k'_{ap} C_{A0} \frac{\left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{e_{ap}}} \right]}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0}X_i + K_D C_{A0}X_i)^2} \Delta t \quad (1.20)$$

Onde:

K_A , K_B , K_C e K_D representam as contantes de adsorção das espécies A, B, C e D ($L \cdot mol^{-1}$);

k'_{ap} representa a constante cinética aparente ($L^2 \cdot mol^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$);

$K_{e_{ap}}$ a constante de equilíbrio aparente.

Modelo de Eley-Rideal (ER)

Este modelo é de certa forma, decorrente do modelo anterior, no entanto apesar de todas as espécies terem a capacidade de interagir com os centros activos do catalisador, o modelo de Eley-Rideal assume que apenas um dos reagentes adsorvidos reage, o qual, interage com o outro reagente que não está adsorvido. Tal é descrito pelo seguinte mecanismo [14, 41, 53, 54]:



Tal como o modelo de Langmuir-Hinshelwood, este modelo pode ser descrito pelos mesmos passos reacionais, sendo que a velocidade da reação é dada pelo passo controlador do mecanismo.

A lei cinética é dada por:

$$-r'_A = k'_S \left(C_{AS}C_B - \frac{C_C C_{DS}}{K_S} \right) \Leftrightarrow -r'_A = k'_S \left(K_A C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_S} \right) C_S \tag{1.22}$$

Sabendo que a concentração total de centros activos é dada por:

$$C_t = C_S(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D) \tag{1.23}$$

Substituindo na lei cinética:

$$-r'_A = \frac{k'_S \left(K_A C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_S} \right) C_t}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)} \tag{1.24}$$

Fazendo:

$$k'_{ap} = k'_S K_A C_t \tag{1.25}$$

$$Ke_{ap} = \frac{K_A K_S}{K_D} \tag{1.26}$$

Vem:

$$-r'_A = \frac{k'_{ap} \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{Ke_{ap}} \right)}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \tag{1.27}$$

Sendo que:

$$\begin{aligned}C_A &= C_{A0}(1 - X) \\C_{B0} &= C_{A0}(\theta_B - X) \\C_C &= C_D = C_{A0}X\end{aligned}\tag{1.28}$$

Considerando a lei cinética e o balanço ao reator, e aplicando o método de Euler obtém-se:

$$X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} k'_{ap} C_{A0} \frac{\left[(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{e_{ap}}} \right]}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + K_D C_{A0} X_i)} \Delta t\tag{1.29}$$

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes utilizados

No decorrer deste capítulo serão descritos os reagentes utilizados e as metodologias seguidas.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais

Reagente	Formula	Peso molecular (g/mol)	CAS	Fabricante
Fenol	C_6HO	94,11	108-95-2	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	40,00	1310-73-2	Akzo Nobel
Formaldeído	CH_2O	30,03	50-00-0	Panreac
Pluronic F-127	-	-	9003-11-6	Sigma-Adrich
Etanol (96%)	C_2H_6O	46,07	64-17-5	AGA
Ácido Clorídrico	HCl	36,46	7647-01-0	Riedel-deHaen
Ácido Nítrico (65%)	HNO_3	63,01	7697-37-2	Sigma-Aldrich
Ácido Sulfúrico (95-97%)	H_2SO_4	98,08	7664-93-3	Fluka
Ácido Fosfórico (85%)	H_3PO_4	98,00	7664-38-27	Panreac
Ácido Acético Glacial	CH_3COOH	60,05	64-19-7	Panreac
Undecano	$C_{11}H_{24}$	156,31	1120-21-4	Sigma-Aldrich
Acetona	C_3H_6O	58,08	67-64-1	Sigma-Aldrich
1-Octanol	$C_8H_{18}O$	130,23	111-87-5	Alfa Aesar
3-Methybutanol	$C_5H_{12}O$	88,15	123-51-3	Sigma-Aldrich
1-Propanol	C_3H_8O	60,01	71-23-8	Merck
1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	102,18	111-27-3	Merck

2.2 Métodos

De seguida apresentam-se as metodologias utilizadas na componente experimental. As sínteses dos carvões foram feitas seguindo as metodologias da literatura.

2.2.1 Carvão comercial - Norit Granular Activated Carbon 1240

De modo a comparar o comportamento dos carvões entre si, utilizou-se um carvão comercial, o qual foi igualmente funcionalizado. O carvão utilizado neste trabalho foi o Granular Activated Carbon (GAC) 1240 da Norit. Na seguinte tabela apresentam-se algumas das principais características deste carvão [55].

Tabela 2.2: Características gerais do carvão granular ativado Norit GAC 1240

Área Total de Superfície (B.E.T.)	1075 m ² /g
Densidade Aparente	480 kg/m ³
Tamanho Efetivo D ₁₀	0,6-0,7 mm
pH	Alcalino
Tamanho de Partícula >12 mesh	1,70 mm; máximo 5% de massa
Tamanho de Partícula <40 mesh	0,425 mm; máximo 4 % de massa

Com o carvão comercial Norit GAC 1240 foram preparados e funcionalizados dois carvões: RCC1 e RCC1as.

Funcionalização do carvão RCC1

Impregnaram-se 10g de carvão comercial Norit GAC 1240 com uma solução de HNO₃ 13M (por cada grama de carvão foram utilizados 20ml da solução), durante 5h a 90°C [56].

Funcionalização do carvão RCC1as

Numa segunda etapa, foram pesadas 4,0g de Carvão comercial (CC) funcionalizado com HNO₃ que foram tratadas com 80ml de H₂SO₄ concentrado (20ml por cada grama de carvão). O sistema foi inicialmente inertizado com N₂ por 10min e só depois se deu início ao aquecimento durante aproximadamente 14h a 150°C de acordo com a literatura [56].

Lavagem de RCC1 e RCC1as

Após arrefecimento, os carvões foram lavados com água desionizada em soxhlet a uma temperatura de 100°C, até atingirem pH neutro, que durou aproximadamente uma semana. Posteriormente foram secos na estufa por 3 dias a 100°C [56].

Para efeitos de comparação com os carvões produzidos em laboratório (carvão mesoestruturado e carvão derivado da biomassa), o carvão comercial foi triturado num moinho de laminas e peneirado em peneiros moleculares. O tamanho de partícula selecionado para posterior utilização foi o que se encontra entre 100mesh ($>150\ \mu\text{m}$) e 80mesh ($<180\ \mu\text{m}$). O tamanho de partícula selecionado para posterior utilização foi de 100 mesh.

2.2.2 Carvão sintetizado mesoestruturado

Preparação do Resol Precursor (RP)

Primeiramente foi preparado um Resol precursor. Dissolveram-se 8g de Fenol em 0,371g de NaOH dissolvidos em 1,708g de água e, de seguida, foram adicionadas 14,502g de formaldeído gota a gota. A mistura aqueceu aos 75°C durante 1,5h. A solução foi neutralizada com HCl 1M e a água presente no resol foi removida por destilação a vácuo a 45°C , até ficar com aspeto viscoso. A preparação do resol teve de ser otimizada nos tempos de adição dos reagentes de modo a obter um resol com o aspecto e textura desejável [38].

Síntese do polímero mesoporoso, CS

Após preparado o resol, procedeu-se à síntese do polímero mesoporoso. Foram dissolvidos 4,002g de Pluronic F-127 em 40g de etanol, e 4,030g de RP em mais 40g de etanol. Após as dissoluções a mistura etanol/RP foi filtrada e adicionada gota a gota à mistura Pluronic F-127/etanol. De seguida a mistura etanol/Pluronic F-127/RP foi vertida para caixas de petri e deixaram-se secar à temperatura ambiente de um dia para o outro. Posteriormente foram colocadas na estufa a 100°C durante 24h. Quando retiradas da estufa, raspou-se o polímero mesoporoso das caixas de petri e colocou-se dentro de um reator de vidro para posterior carbonização.

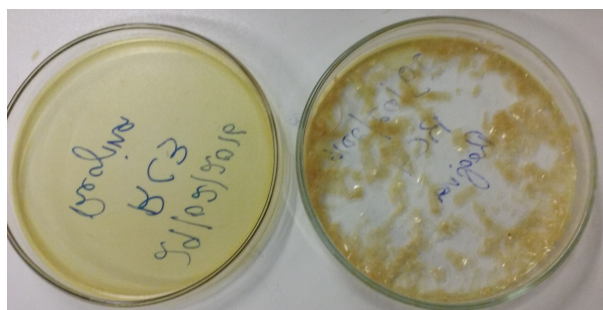


Figura 2.1: Polímero mesoporoso

Vários processos da síntese deste polímero mesoporoso tiveram de ser otimizados de modo a se obter um resultado o mais perto possível do desejado. Para se obterem ótimas condições de dissolução foram otimizadas quantidades e tempos de adição. Tanto o Pluronic F-127 como o RP foram dissolvidos em quantidades diferentes de etanol até se obter uma total dissolução de ambos, quando se juntaram foi requerido o mesmo rigor e para isso optimizou-se a adição gota a gota do RP/etanol no período de 20 minutos. Obtendo assim uma solução homogênea através de uma adição lenta, com posterior agitação de mais 10min [37].

Carbonização

O carvão mesoporoso foi então preparado a partir do polímero mesoestruturado por carbonização sob azoto.



Figura 2.2: Reactor de vidro com o polímero mesoporoso para calcinação

O forno de calcinação foi primeiramente purgado com azoto e só depois se passou à fase de carbonização. O polímero foi submetido a um tratamento térmico com um caudal de azoto constante de 100ml/min, 1°C/min, segundo a literatura [37]. A rampa de aquecimento está representada na Figura 2.3.

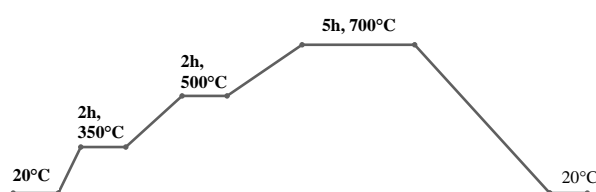


Figura 2.3: Rampa de aquecimento para o polímero mesoestruturado

Funcionalização e lavagem de RCSMix

Após a carbonização, passou-se ao passo da funcionalização e, para tal, o carvão mesoestruturado foi primeiramente triturado e de seguida tratado com 100ml de HNO_3 com uma concentração de 5M, durante 6h a 90°C [56].

Para a lavagem deste carvão optou-se por uma lavagem a frio com mudas de água todos os dias. Levou aproximadamente um mês a atingir o pH neutro.

2.2.3 Carvões derivados da biomassa

Os precursores utilizados para a preparação dos carvões foram a conteira e o carvão vegetal da acácia (CVA). A conteira foi recolhida na ilha de São Miguel (Açores) e fornecida pela Universidade dos Açores no âmbito de uma parceria estabelecida entre o LAQV/REQUIMTE (FCT/UNL) e a Universidade dos Açores.

O Carvão vegetal da acácia (CVA) utilizado neste trabalho foi fornecido por uma empresa portuguesa que o comercializa principalmente como combustível renovável, como já foi referido. É de salientar que este biocarvão não é apenas constituído pela acácia e pelos resíduos da biomassa florestal, mas também por biomassa de resíduos agrícolas como lenha de poda de oliveiras, pomares, vinhas e árvores características da região, e que o seu processo de produção consistiu em carbonização lenta a 600°C durante aproximadamente 4h.

2.2.3.1 Biomassa da conteira (BC)

Ativação Química/Impregnação

Para a preparação dos carvões a partir da biomassa, de acordo com a literatura [23, 25, 32], podem ser efetuadas impregnações com rácios mássicos de biomassa:agente ativante de 1:1, 2:1, 3:1, e 4:1. Para este trabalho foram escolhidos os rácios 1:1 e 1:3.

Foram então realizadas duas impregnações da conteira com H_3PO_4 , resultando nas amostras RCB1 e RCB2. A primeira consistiu na impregnação de 5g de biomassa da conteira com uma solução de 100ml de H_3PO_4 , com uma razão de biomassa: H_3PO_4 de 1:1. Na segunda impregnação a razão foi de 1:3. As soluções foram aquecidas durante 5h a 50°C.



Figura 2.4: Impregnação da biomassa da conteira

Após a impregnação as amostras foram coladas na estufa a secar a 70°C durante aproximadamente 48h-72h, até ficarem com aspecto de lama seca.

Carbonização

Passando à fase de carbonização, a biomassa impregnada depois de seca na estufa, foi colocada no reator de sílica e este colocado no forno de calcinação. O tratamento térmico foi otimizado utilizando indicações da literatura [15], o qual decorreu com um caudal de azoto constante de 100ml/min e com um aumento de temperatura de 5°C/min. A rampa de aquecimento utilizada para as duas impregnações está representada na Figura 2.5.

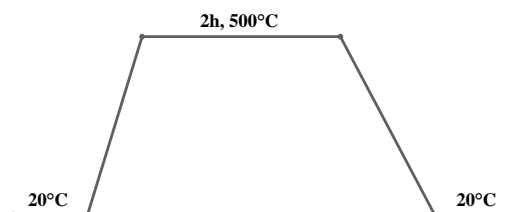


Figura 2.5: Rampa de aquecimento para a biomassa da conteira

Lavagem

A lavagem dos carvões da biomassa foram realizados de maneiras diferentes até atingirem o pH neutro. O correspondente à razão 1:1 (RCB1) foi lavado a frio sob agitação com mudança de água todos os dias. O correspondente à razão 1:3 (RCB2) foi lavado a quente, em soxhlet a uma temperatura de 100°C.

2.2.3.2 Carvão vegetal da acácia, RCAVA

Ativação Física do CVA

Foram pesadas aproximadamente 5g de carvão vegetal da acácia e colocadas no reator. A ativação decorreu com um caudal de N₂ de 150ml/min até atingir os 800°C com um aumento de temperatura de 5°C/min. Ao atingir os 800°C este é desligado e substituído pelo caudal de CO₂ de 150ml/min. Quando se inicia a rampa de arrefecimento, o CO₂ é desligado volta-se a ligar o caudal de N₂ a 150 ml/min. Os passos de ativação foram otimizados a partir de vários documentos da literatura [23, 57] de modo a obter o carvão ativado com os melhores resultados. A rampa de aquecimento utilizada está representada na Figura 2.6.

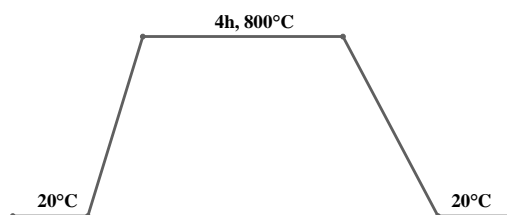


Figura 2.6: Rampa de aquecimento para a ativação física do carvão vegetal da acácia

Funcionalização e lavagem do carvão, CVA_A

Após ativação, procedeu-se à funcionalização de 5g desse carvão com HNO_3 13M. Por cada grama de carvão foram utilizados 20ml de solução de HNO_3 . A funcionalização deu-se durante 6h a uma temperatura de 90°C.

A lavagem depois da funcionalização foi realizada em soxhlet a uma temperatura a 100°C, durante aproximadamente 3 semanas.

2.3 Técnicas de caracterização de carvões

2.3.1 Caracterização química

2.3.1.1 Análise Elementar

Os testes de análise elementar foram realizados no laboratório de análises da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa utilizando o analisador Elementar da marca Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 1112 CHNS series, que opera na base da combustão dinâmica da amostra.

Esta análise permite determinar as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, enxofre e azoto. A percentagem de oxigénio é determinada por diferença entre a percentagem mássica total e o somatório das percentagens mássicas dos elementos determinados.

2.3.1.2 Determinação do pH_{pzc}

Para determinar o pH_{pzc} de cada carvão foram preparadas suspensões aquosas dos diferentes carvões. Pesou-se 0,1g de carvão e juntou-se 1ml de água desionizada num frasco fechado. A mistura ficou a agitar à temperatura ambiente durante 24h a 150 rpm no agitador elipsoidal. No final deste procedimento mediu-se o valor de pH da solução [40].

2.3.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado apenas para os dois precursores dos carvões da biomassa da conteira (BC) e o carvão vegetal da acácia (CVA), utilizando a mufla, Lenton Thermal Designs. Para a biomassa da conteira foram pesados dois cadinhos, sendo um considerado uma réplica, com a mesma massa e colocados na mufla a 550°C durante 2h a calcinar. Para o CVA, também foram pesados dois cadinhos e colocados na mufla, 2h até aos 700°C onde permaneceram por mais 2h após as quais foram retirados. Tanto para um como para o outro, os cadinhos foram pesados e tarados de modo a pesar 1,0g de carvão. Após calcinação foram novamente pesados, e o teor de cinzas foi calculado pela seguinte expressão:

$$\% \text{teor de cinzas} = \frac{\text{massa}_{\text{cinzas}}}{\text{massa}_{\text{carvao}}} \times 100$$

2.3.1.4 Difração Raio-X

As cinzas obtidas foram submetidas a DRX utilizando-se um difratómetro de Raios X de bancada RIGAKU MiniFlex II, com tubo de Raio X de $\text{CuK}\alpha$ (30 KV/15 mA). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de varrimento de 15 a 80°(2 θ) com uma velocidade de varrimento de 1°/min (2 θ) e um degrau de 0.01°.

2.3.1.5 FTIR-Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para fazer a Espetroscopia de Infravermelhos, as amostras foram colocadas previamente na estufa de vácuo durante 24h a 100°C de modo a secarem o máximo possível, pois quaisquer traço de água seria notado nesta técnica. Juntamente com as amostras foi também posto a secar na estufa KBr. Após secagem na estufas de vácuo as amostras e o KBr foram mantidos numa atmosfera pobre em humidade (num exsiccador) até à sua utilização.

Para preparar as pastilhas do FTIR foram pesadas, 0.001g de carvão e 0.1g de KBr. O espectrofotômetro utilizado para obtenção dos espectros foi o Perkin Elmer Spectrum Two utilizando o programa *Spectrum*. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ e são o resultado de 32 varrimentos na gama 4000-600 cm⁻¹.

2.3.2 Caracterização textural

2.3.2.1 Isotérmicas de adsorção

A determinação da Área específica aparente (A_{BET}), volumes porosos e distribuição do tamanho de poros foi realizada a partir das isotérmicas de adsorção de N₂ a -196°C obtidas no aparelho ASAP 2010 da Micromeritics. Este aparelho efetua a adsorção e dessorção de azoto de uma amostra, que foi previamente desgaseificada em vácuo. O processo de desgaseificação consistiu num tratamento térmico a 120°C durante um período mínimo de 12h.

2.4 Ensaios Catalíticos

Para avaliar as potencialidades dos carvões ativados como catalisadores realizaram-se testes catalíticos. Para isso, efetuaram-se reações de esterificação para a síntese de três aromas (laranja, banana e maçã), muito utilizados na indústria e de fácil realização em laboratório. Uma vez que o equilíbrio não favorece a formação dos ésteres, a reação deve ser deslocada para a direita, a favor do produto, usando em excesso de um dos reagentes [58].

Inicialmente foram realizadas catálises para sintetizar o aroma da pêra (1-Propanol) mas após as primeiras análises no GC verificaram-se algumas contaminações na zona do pico do 1-Propanol, dificultando a sua leitura, por essa razão alterou-se este aroma e passou-se a sintetizar o aroma da maçã (1-Hexanol).

O estudo catalítico destes carvões consistiu não só em variar os aromas a serem produzidos, como também na variação da temperatura de reação e na reutilização dos catalisadores.

Todas as catálises foram realizadas num reator batch. Foi utilizado um balão de duas tubuladuras com banho de óleo com agitação mecânica, equipado com um condensador de refluxo e controlador de temperatura.

As amostras foram retiradas nos tempos 15, 30, 45min, 1h, 13h30, 2h, e de hora em hora daí em diante até completar 30h de reação. É então retirado para um eppendorf, 0,25ml de amostra do reator, contendo a suspensão do catalisador, à qual é adicionada acetona PA até perfazer 1ml. A mistura é sujeita a centrifugação durante aproximadamente 20-30 segundos e de seguida a amostra é retirada para um frasco de amostra de GC e colocada no frigorífico para posterior análise em Cromatografia gasosa (GC).

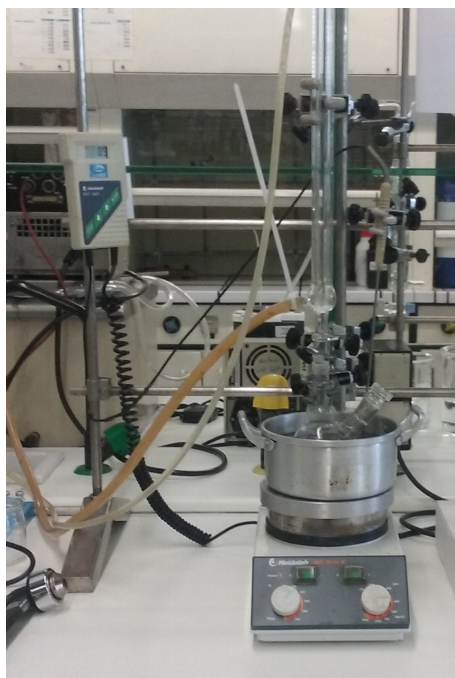


Figura 2.7: Montagem reator batch utilizado nos ensaios catalíticos

A seguir encontra-se um resumo das reações realizadas.

Produção dos aromas com os carvões preparados

As reações apresentadas na Tabela 2.3 foram realizadas a 90°C e para cada um dos três aromas. O número de moles do ácido foi de 0,2623mol e do álcool respetivo foi de 0,0956mol, que são iguais para cada reação. Como padrão foi utilizado o Undecano e a quantidade deste utilizada corresponde a 1/4 da massa do álcool utilizado.

Tabela 2.3: Reações realizadas para os três aromas

$M_{\text{catalisador}}$	Catalisadores	Reações		
0,25g	RCC1	RR1	RR16	RR17
	RCC1as	RR4	RR5	RR6
	RCB1	RR7	RR18	RR19
	RCB2	RR10	RR11	RR20
	RCSMix	RR13	RR14	RR15
	RCAVA	RR21	RR22	RR23

Reutilização de catalisadores

De seguida foram realizadas reações com carvões reutilizados. Os carvões correspondentes às reações com o 1-octanol (RR1, RR7, RR10, RR13 e RR21), foram lavados com acetona PA, centrifugados e colocados a secar na estufa a 100°C de um dia para o outro. A temperatura das reações foi de 90°C e o número de moles dos reagentes utilizados nas catalises seguintes foi calculado de acordo com a massa de catalisador utilizado na reação, de forma a garantir a mesma razão reagentes catalisador, das reações anteriores. Ver Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Reações realizadas com reutilização dos catalisadores

Catalisadores	Reações	$M_{\text{catalisador}}$	$n_{\text{acidoacetico}}$	$n_{1\text{-octanol}}$
RCC1	RR1,r	0,227g	0,238 mol	0,087 mol
RCB1	RR7,r	0,192g	0,201 mol	0,072 mol
RCB2	RR10,r	0,174g	0,182 mol	0,066 mol
RCSMix	RR13,r	0,190g	0,194 mol	0,073 mol
RCAVA	RR21,r	0,228g	0,239 mol	0,087 mol

Mudança de temperatura

Foram ainda realizadas catálises com mudança de temperatura de 90°C para 70°C. As quantidades molares são iguais às primeiras reações e a quantidade de catalisador utilizado foi de 0,25g. Apenas foram realizadas duas reações para estas condições, RR7,t e RR13,t e foram utilizadas apenas para sintetizar o aroma da laranja com os catalisadores RCB1 e RCSMix.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização química

3.1.1 Análise elementar

Tabela 3.1: Análise elementar

Carvão	C(%m/m)	H(%m/m)	N(%m/m)	S(%m/m)	O*(%m/m)
CC	86,3	0,5	0,2	0,6	6,3
RCC1	73,3	0,9	0,8	0,0	24,9
RCC1as	67,4	1,7	0,5	0,0	30,4
RCS4	90,3	5,3	0,0	0,0	4,4
RCSMix	73,4	1,3	0,9	0,0	24,5
BC	40,2	5,4	0,2	1,1	53,1
RCB1	62,3	2,3	0,5	0,0	35,0
RCB2	89,8	1,0	0,5	0,0	8,7
CVA	85,1	1,8	0,4	0,0	12,8
CVA_A	78,8	0,0	0,7	0,0	20,4

*obtido por diferença

A análise elementar permite quantificar as percentagens de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre presentes nos carvões preparados. Na tabela 3.1 encontram-se os resultados obtidos para cada carvão preparado, antes e depois da ativação/funcionalização.

Comparando as amostras dos carvões ativados com as amostras base, observa-se que os compostos maioritários para cada uma das amostras são o carbono e o oxigénio. A presença de elevados teores de oxigénio sugerem a presença de grupos funcionais à superfície do carvão e, de um modo geral, verifica-se, em praticamente todas as amostras, que houve um aumento das quantidades de oxigénio após funcionalização, levando à consequente descida das quantidades de carbono. As amostras RCB1 e RCB2, foram

activadas com ácido fosfórico e não sofreram mais nenhum tratamento de funcionalização. A ativação química com H_3PO_4 aumenta a percentagem de carbono. Quanto maior for a concentração de ácido fosfórico, mais evidente é a redução do oxigénio e do hidrogénio, e o aumento de carbono [59]. Este tratamento pode ainda levar à incorporação dos grupos fosfatos, que são mais fortes que os outros grupos ácidos como os carboxílicos.

O aumento da quantidade de azoto nas amostras tratadas com ácido nítrico pode indicar que, apesar da lavagem exaustiva das amostras, ainda tenha ficado algum ácido retido na elevada porosidade do carvão. A diminuição da percentagem de azoto da amostra RCC1as em relação a RCC1 confirma esta suposição, parece indicar que o tratamento com ácido sulfúrico diminui a possível retenção do ácido nítrico. A amostra CVA_A que não está correta, pois não possui percentagem de hidrogénio, o que demonstra a ocorrência de um erro analítico. No entanto, por falta de tempo e ocupação do aparelho de análises, não foi possível realizar outro ensaio.

3.1.2 Determinação do pH_{pzc}

A estrutura dos carvões ativados é constituída por uma base de grafite em que os vértices podem acomodar uma série de heteroátomos como hidrogénio, oxigénio, azoto, halogénios, enxofre, fósforo, etc. São estes heteroátomos que determinam a acidez ou basicidade da química de superfície dos carvões ativados. Através da fixação de complexos de oxigénio tais como carboxilos, lactonas, fenóis, éteres, etc, que se apresentam como grupos funcionais, é possível alterar a natureza da superfície do carvão. Uma das técnicas utilizadas para o fazer é com os tratamentos de oxidação com HNO_3 e H_2SO_4 .

Na seguinte tabela encontram-se os valores de pH_{pzc} obtidos antes e depois das suas ativações/funcionalizações.

Tabela 3.2: Determinação do pH_{pzc}

CC	RCC1	RCC1as	RCS4	RCSMix	RCB1	RCB2	CVA	RCAVA
9,00	3,85	3,98	9,55	3,07	2,35	3,00	8,50	3,65

De um modo geral, comparando o pH_{pzc} de todos os carvões ativados (RCC1, RCC1as, RCSMix, RCB1, RCB2 e RCAVA) verifica-se que estes apresentam valores de $\text{pH}_{pzc} < 7$, significando que se tornaram ácidos, ou seja, que apresentam superfícies ácidas após os tratamentos oxidativos.

Comparando primeiramente os carvões preparados a partir do carvão comercial (CC), é possível verificar uma diminuição no pH_{pzc} após o tratamento com HNO_3 , o que está de acordo com a análise elementar, pois existe um aumento da quantidade de oxigénio e azoto presentes no carvão. No caso de RCC1as o pH_{pzc} deveria ter baixado mais em relação a RCC1, no entanto este subiu, o que se pode concluir que este tratamento de funcionalização foi mal sucessivo, pois, pela análise elementar é possível verificar que não se conseguiram introduzir grupos sulfónicos na superfície do carvão.

No que diz respeito ao carvão sintetizado mesoestruturado, também se verifica uma enorme diminuição no pH_{pzc} , significando que o tratamento oxidativo foi bem-sucedido e que se conseguiram inserir grupos funcionais na superfície do carvão, o que se pode verificar pela análise elementar que demonstra o aumento das quantidades de oxigénio. O mesmo acontece para o carvão vegetal da acácia (CVA), no qual se pode verificar uma diminuição no seu pH_{pzc} , indicando uma ativação e uma funcionalização bem-sucedidas obtendo assim um carvão ativado ácido.

Comparando agora os carvões derivados da biomassa da conteira, RCB1 e RCB2, é possível observar-se que, além de o rácio de impregnação ter sido superior para RCB2, não se verifica uma diminuição do pH_{pzc} . Como referido anteriormente, o ácido fosfórico promove a grafitização da amostra e por isso RCB2 apresenta uma maior percentagem de carbono que RCB1. Por outro lado, isto pode corresponder a um menor sucesso na incorporação de grupos fosfato na superfície justificando o aumento de pH_{pzc} . Uma vez que os grupos fosfato são mais fortes que os grupos ácidos carboxílicos, e por isso estes carvões já apresentarem características ácidas, optou-se por não efetuar nenhum tratamento adicional de oxidação.

3.1.3 Teor de cinzas

Neste trabalho, o cálculo do teor de cinzas é importante para determinar os metais existentes no carvão e se estes terão influência na aplicação catalítica.

O carvão comercial (CC) possui 6,25% de teor de cinzas, no caso do carvão sintetizado (RCSMix), este é mais puro e devido ao processo de síntese utilizado não apresenta cinzas, a biomassa da conteira (BC) e o carvão vegetal da acácia (CVA), apresentam os valores de 8,76% e 8,62% respetivamente.

Comparando os teores de cinzas para os diferentes carvões, embora tenham sido obtidos em condições diferentes, é possível verificar que não possuem valores demasiado elevados.

3.1.4 Difração de Raio-X

As cinzas obtidas para os carvões derivados da biomassa foram analisadas por difração Raio-X para determinar as suas composições.

Na Figura 3.1 está representado o difratograma de Raio-X obtido para as cinzas da conteira onde, **a** representa a presença de silvita (cloreto de potássio, KCl), e **b** representa a presença de óxido de potássio (K_2O).

Na Figura 3.2, está representado o difratograma de Raio-X obtido para as cinzas do carvão vegetal da acácia onde, **a** representa a presença de calcita (CaCO_3), **b** a presença de quartzo (SiO_2), **c** de magnésia e **d** de silvita (cloreto de potássio, KCl).

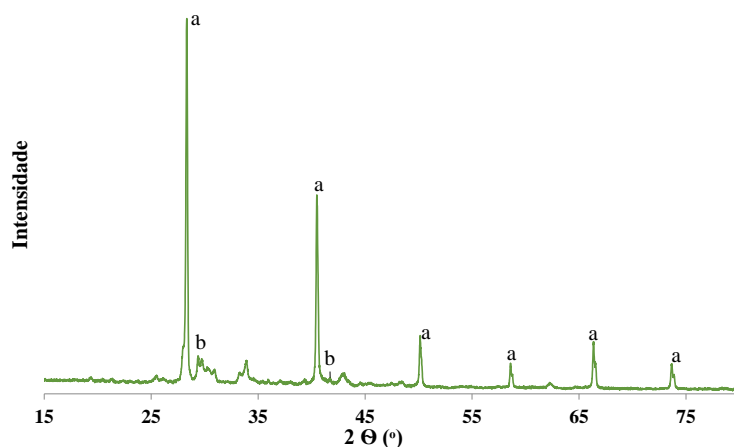


Figura 3.1: Difratoograma de raio-x as cinzas da conteira.

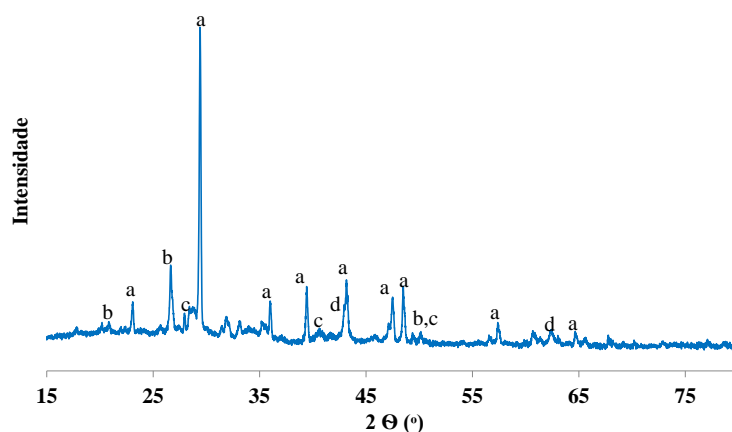


Figura 3.2: Difratoograma de Raio-X as cinzas do carvão vegetal da acácia.

Dada a natureza dos compostos identificados e a sua baixa concentração, não é es-
pectável que estes venham a ter grande influência no desempenho catalítico dos carvões
preparados. Além de que, é possível que o posterior tratamento com ácido nítrico a que
algumas das amostras foram sujeitas, contribua para a remoção de algumas destas cinzas
reduzindo ainda mais o teor final das mesmas.

3.1.5 FTIR

Uma forma de caracterização da química de superfície de carvões ativado é através da
análise de FTIR. A identificação dos picos foi efetuada tendo por base dados da literatura,
tendo-se recorrido quer a artigos científicos, quer á bibliografia sugerida pelo fabricante
do equipamento.

As figuras seguintes representam os espectros dos carvões ativados produzidos ao
longo deste trabalho.

FTIR ao carvão comercial Norit

Na Figura 3.3 estão representados os espectros correspondentes ao CC, antes de qualquer funcionalização, ao RCC1, após tratamento com HNO_3 e ao RCC1as que corresponde ao RCC1 após tratamento com H_2SO_4 .

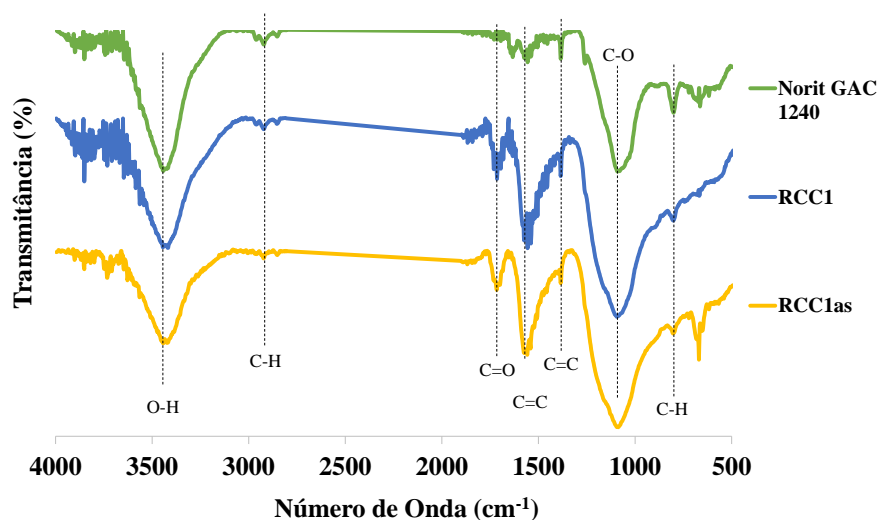


Figura 3.3: Espectros de FTIR do carvão comercial antes e depois da funcionalização.

Na região de absorção entre 3600 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} observa-se a banda da ligação O-H que pode representar grupos hidróxidos presentes na superfície ou água adsorvida pelo carvão [20, 26]. Na gama entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, são visíveis pequenos picos causados pela vibração das ligações C-H [21]. Na região entre $1753\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, encontram-se picos a 1700 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} que são usualmente associadas a vibração de alongamento da ligação de C=O, podendo representar a presença de quinonas, cetonas, aldeídos, latonas ou grupos carboxílicos [11, 15, 60]. Nos espectros dos carvões oxidados (RCC1 e RCC1as), é possível observar-se um alargamento para a banda a 1700 cm^{-1} , que se pode dever ao aumento da presença de ácidos carboxílicos [61].

A banda localizada nos 1560 cm^{-1} está relacionada com as vibrações C=C dos anéis aromáticos [12, 21]. O pico aos 1385 cm^{-1} , associado a ligações C=C, que também aparece nas amostras oxidadas, de acordo com Moreno-Castilla et.al.(2000) [28], pode ser descrito como vários modos de substituição do anel aromático [61].

Na região entre os $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as bandas mais fortes, que representam ligações simples de C-O [15, 29], que correspondem a ácidos, álcoois, fenóis, esteres e/ou grupos de éteres. Nos carvões oxidados é possível notar-se um alargamento desta banda, que poderá estar relacionado com o aumento de grupos oxigenados na superfície do carvão, como referido na literatura [15]. O pico situado por volta dos 800 cm^{-1} pode ser representativo da deformação das ligações C-H fora do plano ou da substituição do anel aromático [20, 35, 61].

FTIR ao carvão mesoestruturado

Os espectros da Figura 3.4 correspondem ao carvão mesoestruturado onde, RCS4 representa o carvão mesoestruturado antes de qualquer tratamento de oxidação e, RCSMix representa o mesmo carvão após o tratamento com HNO_3 .

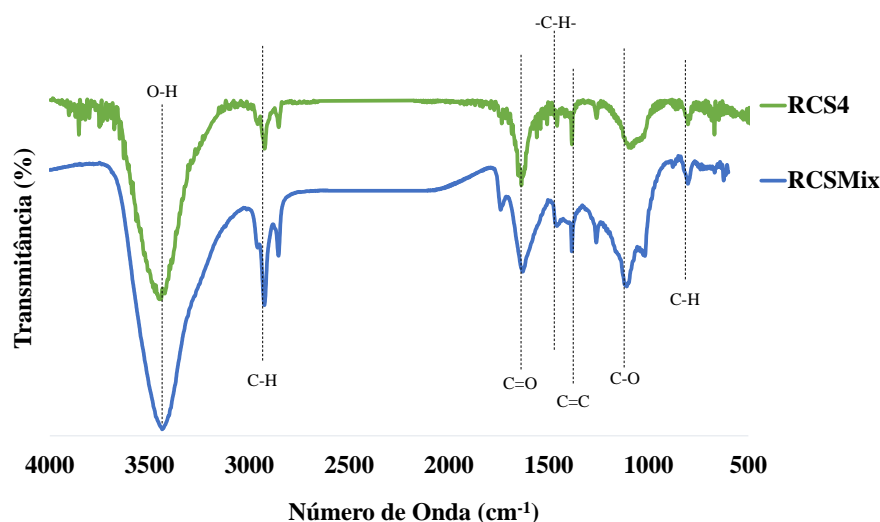


Figura 3.4: Espectros de FTIR do carvão mesoestruturado antes e depois da funcionalização.

Em comparação com o espectro da Figura 3.3, verifica-se que ambos apresentam números de onda e grupos funcionais idênticos, tais como os das bandas entre 3600-3200 cm^{-1} (O-H); 3000-2800 cm^{-1} (C-H); o pico 1385 cm^{-1} (C=C); a banda entre os 1750-1600 cm^{-1} (C=O), que neste caso possui mais um pico associado (a 1743 cm^{-1}) que pode significar o aumento de grupos carboxílicos ou lactonas após o tratamento de oxidação.

Na região entre 1300-1000 cm^{-1} (C-O) existem, além do pico mais forte, ainda mais dois picos, 1260 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} que podem estar relacionados com a vibração de alongamento da ligação das ligações C-O e corresponder a um aumento do número de álcoois e fenóis presentes[11, 15, 61]. Um outro pico ainda em comum é a 800 cm^{-1} (C-H). Comparando os espectros dos dois tipos de carvões é possível verificar a existência dos mesmos grupos oxigenados à superfície do carvão, no entanto, no espectro de RCSMix, observam-se bandas mais definidas, o que pode ser uma evidência de que realmente existe uma maior ordem na estrutura do carvão.

FTIR ao carvão da conteira

No espectro da Figura 3.5 estão representados os espectros referentes aos carvões obtidos através de diferentes impregnações da biomassa da conteira com H_3PO_4 , RCB1 (rácio impregnação 1:1) e RCB2 (rácio de impregnação 1:3).

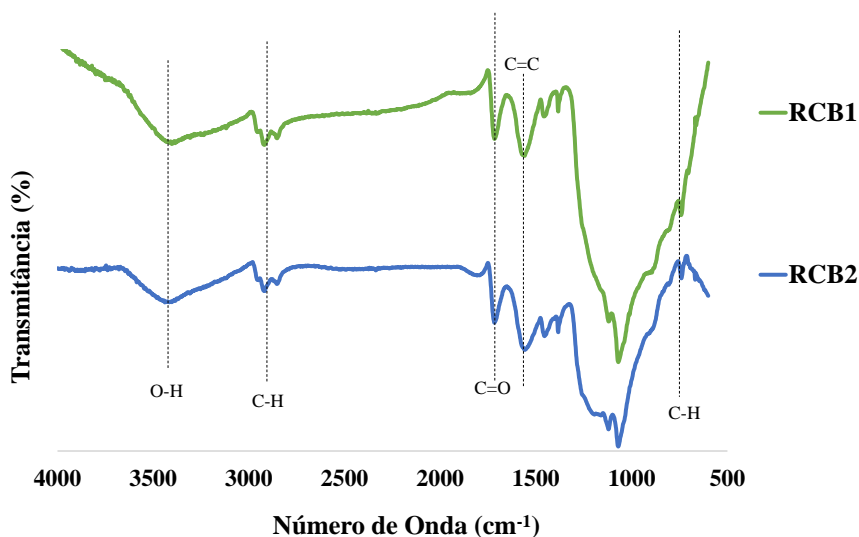


Figura 3.5: Espectros de FTIR dos carvões da conteira após ativação química.

Analisando do mesmo modo o espectro da Figura 3.5, verifica-se que este possui regiões de absorção em comum com os espectros das figuras anteriores: $3600\text{--}3200\text{cm}^{-1}$ (O-H); $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ (C-H); $1750\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ (C=O); 1460cm^{-1} (C-H); 1385cm^{-1} (C=C) e 1560cm^{-1} (C=C).

Segundo Yakout et. al. (2012) [15], o ombro/alargamento na região entre $1200\text{--}1190\text{cm}^{-1}$, pode corresponder à vibração de alongamento da ligação de hidrogénio ligado a P=O , a vibração de alongamento da ligação das vibrações de O-C nas ligações P-O-C (grupo aromático) e ao grupo P=OOH , características de grupos contendo fósforo e carbono, que são compostos presentes em carvões ativados com ácido fosfórico.

Neste espectro está ainda presente um pico a 740cm^{-1} (entre $817\text{--}719\text{cm}^{-1}$), que poderá corresponder às ligações C-H fora do plano do anel de benzeno [60].

FTIR ao carvão vegetal da acácia

Na Figura 3.6 estão representados os espectros de CVA (carvão sem qualquer tipo de ativação ou tratamento de oxidação), CVA_A (carvão CVA ativado com CO_2) e o RCAVA, que corresponde ao CVA_A após tratamento oxidativo com HNO_3 .

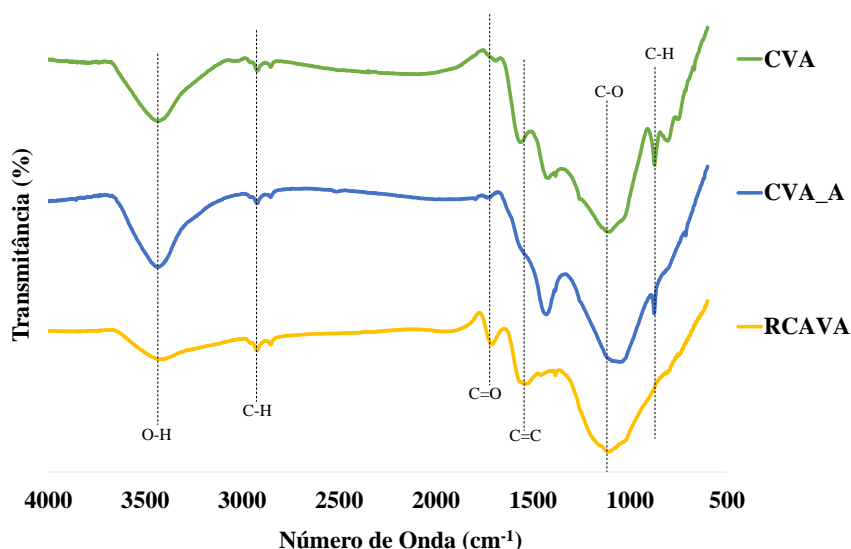


Figura 3.6: Espectros de FTIR dos carvões vegetal da acácia antes e depois da ativação física.

Do mesmo modo, nestes espectros estão presentes bandas em comum com os espectros já referidos, tais como: $3600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ (O-H) e $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ (C-H). O pico a 1710cm^{-1} (entre $1750\text{-}1600\text{cm}^{-1}$) (C=O), nos espectros de CVA e CVA_A parece quase não existir, no entanto, no espectro de RCAVA, este é notável, o que pode significar o aparecimento de grupos C=O, nomeadamente cetonas ou aldeídos [61].

Existe ainda um pico na região dos 1560cm^{-1} (C=C) em CVA que se torna menos evidente no espectro de CVA_A, este não desapareceu, mas tornou-se num ombro da banda a 1430cm^{-1} , representativa também de ligações C=C. O alargamento da banda poderá significar o aumento de ligações entre anéis aromáticos, sendo evidência da alteração estrutural provocada pela ativação. O espectro possui ainda duas regiões de absorção em comum com os anteriores, uma banda entre $1300\text{-}950\text{cm}^{-1}$ [12] (C-O) e um pico aos 873cm^{-1} que poderá corresponder a ligações C-H.

3.2 Caracterização textural

3.2.1 Área superficial BET

De modo a calcular a área superficial, aplicou-se o modelo de BET às isotérmicas de adsorção de azoto obtidas a -196°C após desgaseificação das amostras. Na Figura 3.7 encontram-se representadas as isotérmicas obtidas para os carvões preparados, antes das suas funcionalizações, no caso de RCB1 e RCB2, estes já se encontravam com elevada funcionalização pelo que não receberam mais nenhum tratamento.

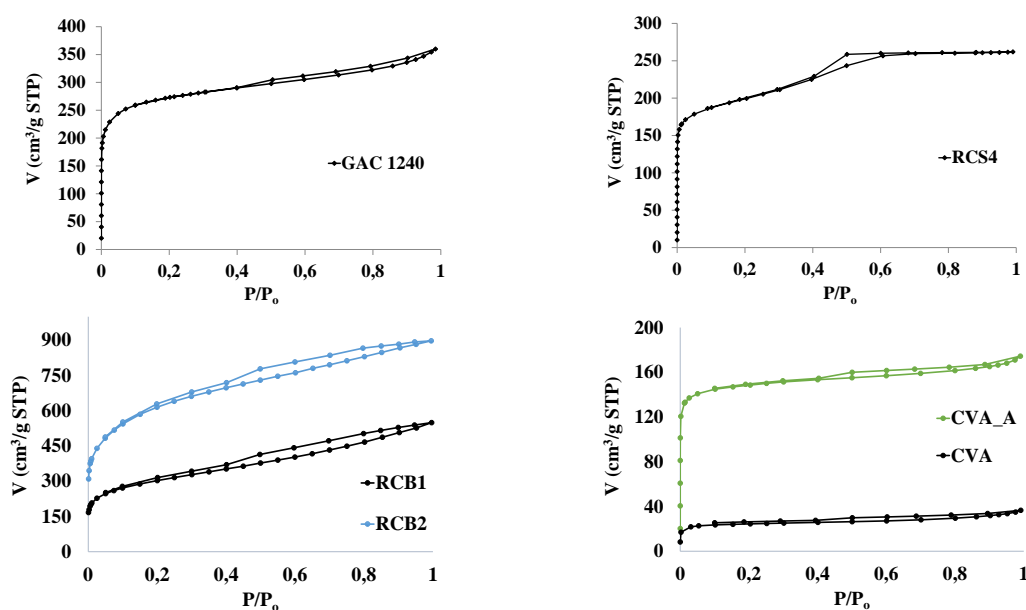


Figura 3.7: Isotérmicas de adsorção de azoto.

A isotérmica de GAC 1240, que corresponde ao carvão comercial, representa uma isotérmica do tipo I que é uma característica dos carvões ativados que são constituídos essencialmente por microporos. O carvão CC apresenta histereses H4, que está associada a isotérmicas do tipo I.

A isotérmica do carvão mesoestruturado, RCS4, apesar de apresentar uma deflexão pouco acentuada é representativa de uma isotérmica tipo IV, característica da presença de mesoporos, também identificada segundo a literatura [37, 56]. É ainda possível observar-se a presença de histereses H2.

As isotérmicas que correspondem aos carvões derivados da biomassa da conteira, RCB1, RCB2, e do carvão vegetal da acácia, CVA e CVA_A, representam isotérmicas do tipo I, característica da presença de microporos em carvões ativados. Ambas as figuras apresentam ainda histereses do tipo H4, associadas a isotérmicas do tipo I. No entanto, os carvões RCB1 e RCB2 apresentam histereses mais largas, indicando um maior volume mesoporoso.

Observando as isotérmicas obtidas, o carvão vegetal (CVA) é o que apresenta quantidades mais baixas adsorvidas de azoto ao longo da pressão relativa (P/P_0), comparativamente aos outros carvões preparados.

Na tabela 3.3 estão resumidas as características texturais obtidas pelas isotérmicas de adsorção dos carvões ativados.

Tabela 3.3: Características obtidas pelas isotérmicas de adsorção

Propriedades	CC	RCS4	RCB1	RCB2	CVA	CVA_A
$A_{BET} (m^2/g)$	1030	708	1076	2197	94	582
$A_{microporosa} (m^2/g)$	763	403	526	1355	75	503
$V_{microporoso} (cm^3/g)$	0,30	0,18	0,23	0,59	0,03	0,20
$A_{mesoporosa} (m^2/g)$	143	230	487	835	12	37
$V_{mesoporoso} (cm^3/g)$	0,25	0,23	0,58	0,78	0,03	0,06
$V_{porosototal} (cm^3/g)$	0,56	0,40	0,81	1,37	0,05	0,26
Abertura média do poro (nm)	2,16	2,28	3,03	2,49	2,30	1,78

Comparando de um modo geral as áreas de BET dos carvões obtidos antes dos tratamentos de funcionalização, é possível constatar que o RCB2 é o carvão que possui maior área de BET e área microporosa, seguido de RCB1 e de CC.

O carvão comercial CC apresenta uma área de BET elevada, com grande contribuição da microporosidade. Será espectável que os tratamentos de funcionalização aos quais foi submetido, não prejudiquem grandemente esta característica textural.

O carvão sintetizado mesoporoso (RCS4), apresenta uma área de BET de $708 m^2/g$, valores comparáveis aos da literatura [37], no entanto, este carvão também apresenta microporosidade, provavelmente desenvolvida nas paredes dos poros de maior dimensão.

Como já foi referido anteriormente, os carvões RCB1 e RCB2 não sofreram mais nenhum tratamento, pois a activação com ácido fosfórico por si só resultou em elevada porosidade e funcionalização, o que se pode verificar pelas suas áreas de BET elevadas. É possível ainda observar que o carvão RCB1 possui áreas de micro e mesoporoso muito próximas, enquanto que no caso do RCB2, este possui o dobro da área microporosa em relação à mesoporosa.

No que diz respeito ao carvão CVA, observa-se que após a ativação física com CO_2 (CVA_A), houve um aumento significativo da sua área de BET e área microporosa, como era esperado. A ativação com CO_2 normalmente promove o maior desenvolvimento de microporosidade, como aconteceu nesta amostra.

Comparando os carvões estudados, relativamente à área de BET, verifica-se que o CC possui melhores propriedades texturais que RCS4 e CVA_A, no entanto, comparativamente a RCB1 e RCB2, estes possuem características melhores que CC. Uma vez que o carvão RCB2 apresenta as melhores características texturais em termos de área e volume

poroso, parece ser o mais adequado para aplicação em catálise. No entanto, o balanço microporos/mesoporos, bem como as características químicas da superfície são também importantes propriedades que determinam o desempenho catalítico do material.

Distribuição de tamanho de poros

Na Figura 3.8 são apresentados os gráficos de distribuição do tamanho de poros dada pelo método BJH para os carvões preparados.

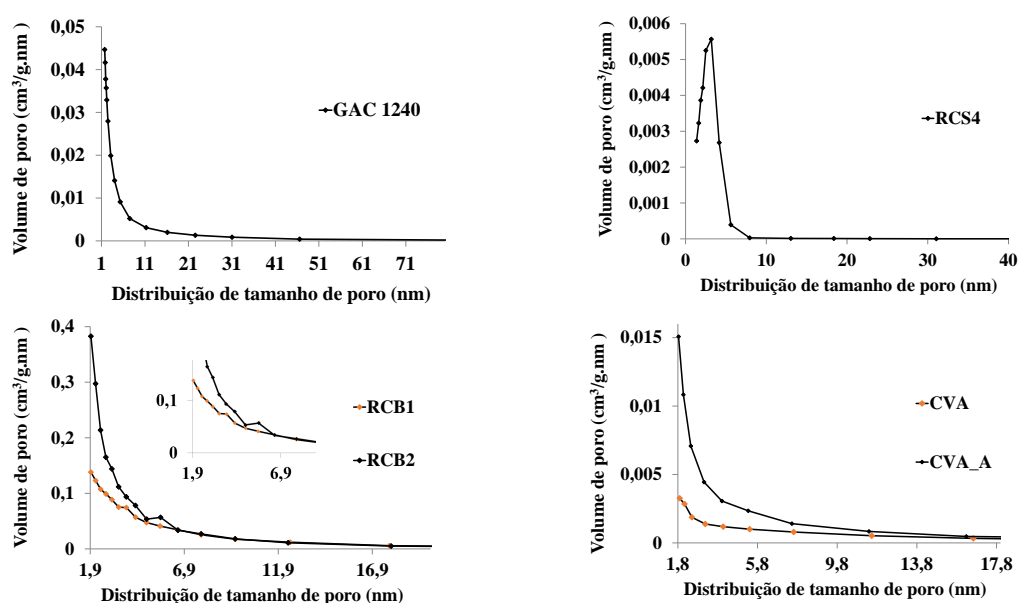


Figura 3.8: Distribuição de tamanho de poros.

Analisando as figuras acima, verifica-se que o carvão CC apresenta poros na gama dos 1,7nm, que corresponde maioritariamente a estruturas microporosas.

Relativamente ao carvão mesoestruturado RCS4, observa-se que a sua distribuição se encontra entre os $2 < d < 10\text{nm}$, significando que, segundo a classificação IUPAC, este carvão é constituído essencialmente por estruturas mesoporosas, o que vai de encontro aos dados da Tabela 3.3. Este carvão apresenta uma distribuição de tamanho de poros bastante estreita e definida o que sugere a presença de uma estrutura ordenada.

Para os carvões preparados a partir da biomassa, RCB1, RCB2, CVA e CVA_A, estes apresentam diâmetros de poros idênticos de 1,8 e 1,9nm. Estes encontram-se na gama $d < 2\text{nm}$, que segundo a classificação IUPAC, corresponde a estruturas maioritariamente microporosas, como indicado pelo tipo de isotérmicas obtidas.

Para além disso, para ambas as amostras RCB1 e RCB2, a distribuição de poros apresentam ainda mais um máximo, aos 3,8 e 5,6nm respetivamente, que indicam também a presença de estruturas mesoporosas nos carvões.

3.3 Ensaios Catalíticos

O estudo do desempenho catalítico dos materiais preparados constitui um dos objetivos principais deste trabalho. A reação de esterificação selecionada para o efeito é amplamente utilizada na síntese de vários compostos, ou intermediários na indústria química. Em particular neste trabalho pretende-se estudar a aplicação dos carvões ativados, com funcionalidades ácidas, como catalisadores na síntese de compostos utilizados na indústria como aromas.

Outro dos objetivos deste trabalho é aplicar modelos reacionais que descrevam o comportamento dos catalisadores em reações ao longo do tempo, o que permite uma maior compreensão dos fenómenos envolvidos. Para tal foram realizados ensaios catalíticos, utilizando cada um dos catalisadores produzidos, em reações de esterificação.

Este tipo de reações pode ser influenciada por fatores como a massa de carvão utilizada, a temperatura reacional, ou mesmo os efeitos difusionais dos reagentes e produtos no que diz respeito ao acesso aos centros ativos do carvão, ou seja, fatores que não necessitam de estar propriamente ligados às características texturais do carvão, mas que influenciam diretamente as conversões obtidas.

A evolução da reação ao longo do tempo foi seguida por GC permitindo obter os valores experimentais de conversão para cada uma das reações, os quais foram ajustados aos modelos cinéticos já referidos na introdução: Pseudo-homogénio (PH), Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER).

Após aplicação dos modelos, o modelo que melhor se ajustava aos dados experimentais era o modelo de Eley-Riedel, que assume que apenas um dos reagentes adsorvidos, interage com o outro reagente não adsorvido. No entanto, as curvas apresentam um período de indução, não totalmente descrito pelo modelo. De entre as várias hipóteses que poderiam ser consideradas para explicar a presença deste período de indução, a possibilidade que melhor o poderá justificar parece ser um efeito de lixiviação, ou seja a transferência para a fase líquida do meio reacional de ácido ainda impregnado no sistema poroso do carvão. Uma justificação para esta lixiviação está no passo de lavagem dos carvões após o passo de tratamento com ácido, esta pode não ter removido o ácido por completo, levando a que passe para a fase homogénea reagindo facilmente com as moléculas dispersas na fase homogénea, as quais deveriam reagir com os centros ativos na superfície do carvão. Por este processo parte da reação está a ocorrer por catálise homogénea favorecida pela ausência de limitações difusionais, ou seja, os reagentes têm acesso facilitado ao centro ácido, levando ao aumento da velocidade da reação.

Os catalisadores RCC1, RCC1as, RCB1, RCB2, RSCMix e RCAVA foram testados em reações de esterificação em reator batch com os álcoois 1-Octanol, Isoamílico e 1-Hexanol a 90°C. As reações deram-se durante 30h e nos gráficos seguintes estão apresentadas as conversões obtidas às 6 e 26h de reação para cada carvão na síntese do acetato de octilo, acetato isoamílico e acetato de hexilo.

Álcool vs catalisadores

Nas figuras seguintes estão representadas as conversões para os catalisadores testados com os diferentes álcoois às 5/6h e 26h de reação.

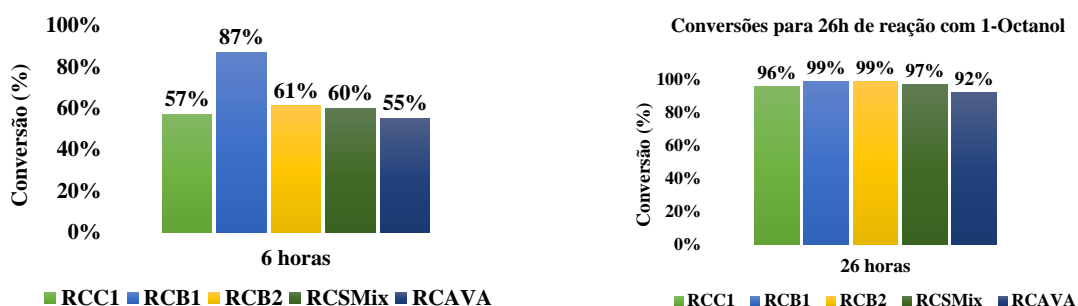


Figura 3.9: Conversões dos carvões ativados em função do álcool 1-Octanol.

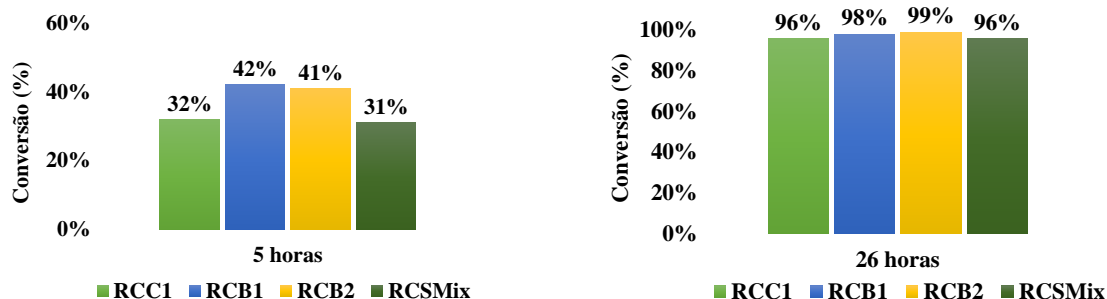


Figura 3.10: Conversões dos carvões ativados em função do álcool Isoamílico.

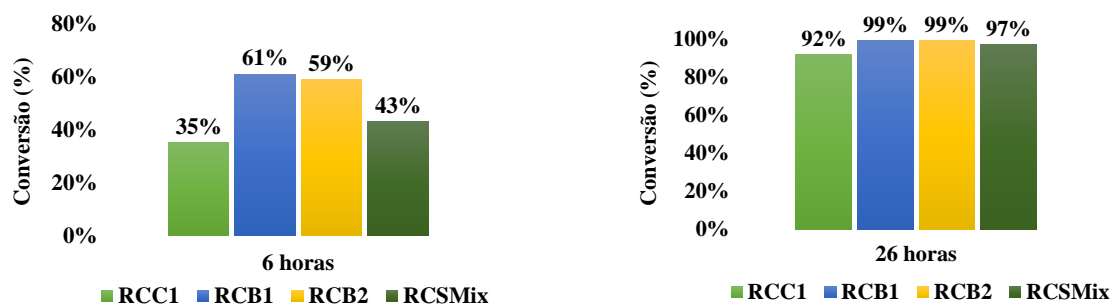


Figura 3.11: Conversões dos carvões ativados em função do álcool 1-Hexanol.

Pelos gráficos acima representados podemos verificar que a amostra que apresenta uma maior e significativa atividade catalítica ao fim de 6h é RCB1, seguida de RCB2, RCSMix , RCC1 e por ultimo RCAVA. No entanto às 26h de conversão, estes catalisadores apresentam conversões aproximadas, muito perto das conversões totais, sendo que o catalisador com uma menor atividade catalítica é o RCAVA, no caso da síntese do acetato de octilo.

Catalisador vs álcoois

Nas figuras seguintes estão representadas as conversões dos álcoois com os diferentes catalisadores preparados às 5/6h e 26h de reação.

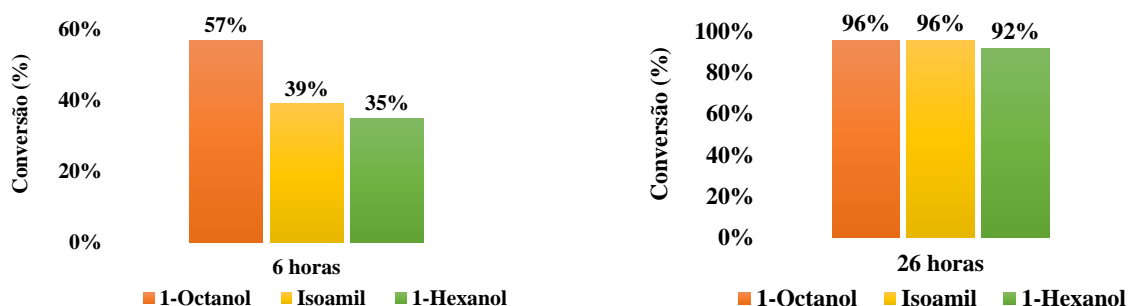


Figura 3.12: Conversões dos álcoois com o catalisador RCC1.

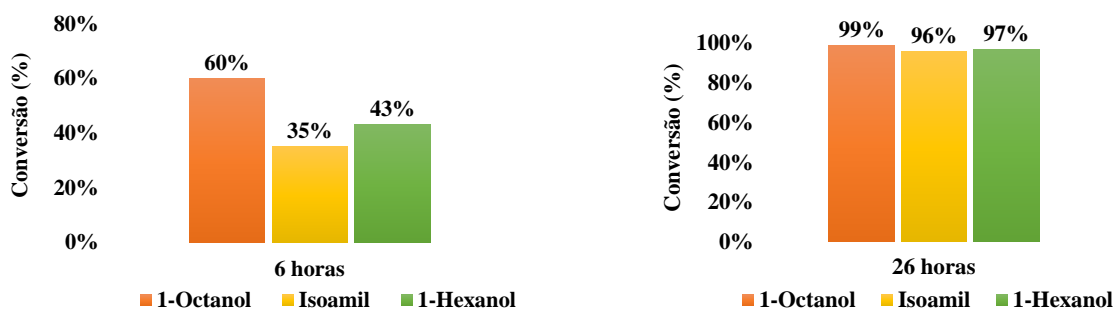


Figura 3.13: Conversões dos álcoois com o catalisador RCSMix.

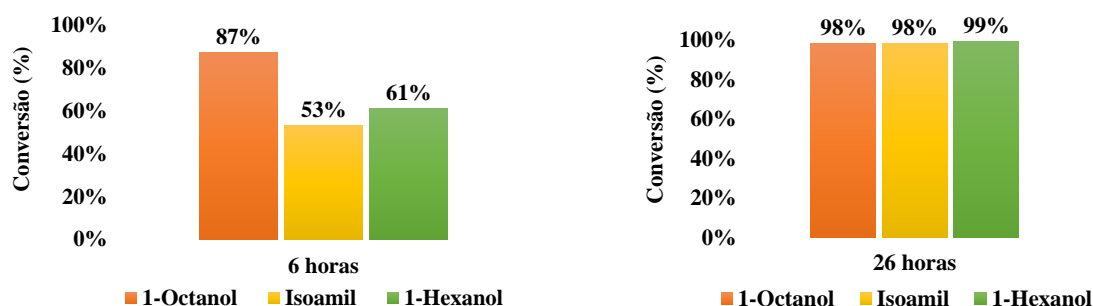


Figura 3.14: Conversões dos álcoois com o catalisador RCB1.

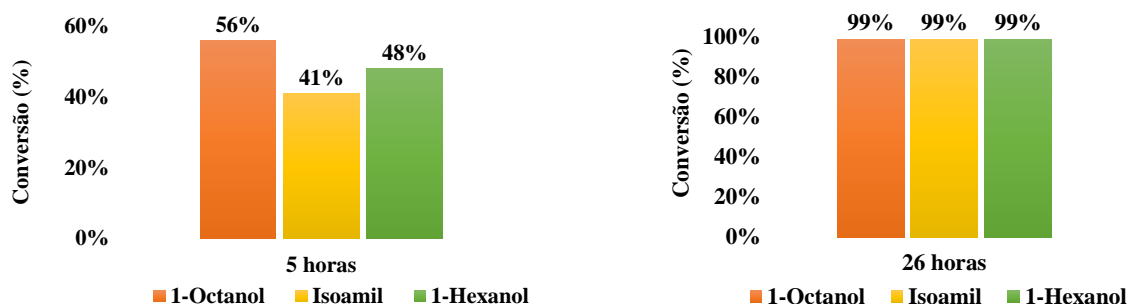


Figura 3.15: Conversões dos álcoois com o catalisador RCB2.

Analisando os gráficos acima é possível observar, de um modo geral, que o álcool para o qual os carvões preparados apresentam maiores conversões é o 1-Octanol, seguido do 1-Hexanol e por último o álcool Isoamílico. É possível ainda observar que o catalisador RCC1, carvão comercial, às 26h de reação tem uma conversão ligeiramente mais baixa em comparação com os outros, podendo indicar uma reação mais lenta, principalmente para a reação com 1-Hexanol. Os restantes carvões, às 26h de reação apresentam valores de conversão bastante pertos da conversão total.

Comparando o desempenho dos diferentes carvões, nas diferentes reações de esterificação, observam-se resultados diferentes do esperado. Considerando o peso molecular das estruturas e as suas geometrias, seria esperado que as conversões fossem maiores na síntese do acetato isoamílico e não na síntese do acetato de octilo. Esta inversão pode ser devido ao efeito de lixiviação. Uma vez que as moléculas do 1-Octanol são maiores em relação às dos outros álcoois, não entram tão facilmente no sistema poroso do carvão tendo maiores limitações para chegar aos centros ativos no interior dos carvões. Assim o 1-Octanol fica mais sujeito à catálise homogênea realizada por parte das moléculas lixiviadas do ácido presente na fase homogênea, que podem ser moléculas de ácido nítrico, no caso de RCC1 e RCMix, ou moléculas de ácido fosfórico no caso de RCB1 e RCB2, que são ácidos mais fortes que os ácidos carboxílicos presentes na superfície do carvão. Além disso na fase homogênea não existem limitações difusionais, levando a que, como foi referido anteriormente, seja promovido o aumento da velocidade da reação. No caso das moléculas do álcool Isoamílico e 1-Hexanol, estas são mais pequenas e logo mais facilmente adsorvidas no sistema poroso do carvão, no entanto, deparam-se com as limitações difusionais presentes na catálise heterogênea, não chegando tão depressa aos centros ativos, levando a uma velocidade de reação mais lenta. Daí, as reações com 1-Octanol terem conversões mais elevadas ao fim de 6h de reação, seguindo-se o 1-Hexanol e depois o Isoamílico, para a maioria dos carvões.

Após análise das conversões obtidas para cada amostra, verificou-se que a amostra RCAVA, carvão obtido da ativação física com CO_2 , apresentava dados de conversão mais baixos em comparação às restantes. Por esta razão, aliada a constrangimentos do tempo

disponível para a realização deste trabalho, não se selecionou esta amostra para aplicação dos modelos cinéticos.

3.3.1 Modelação cinética

Para justificar o período de indução acima referido, considerando o efeito de lixiviação, foi necessário fazer uma modificação ao modelo Eley-Riedel, o qual apresentava melhor ajuste aos dados experimentais obtidos.

Modificação ao Modelo Eley-Rideal

Considerando a hipótese de que parte do ácido ficou no carvão e pode lixiviar para a fase homogénea, catalisando a reação e aumentando a sua velocidade, assumiu-se o seguinte equilíbrio:



Onde A_{cC} é o ácido adsorvido no carvão e A_{cL} é o ácido presente no líquido devido ao efeito de lixiviação. Sendo K_{dac} a constante cinética de dessorção.

Considerando a constante de equilíbrio de sorção do ácido, K_{ac} :

$$K_{ac} = \frac{C_{acC}}{C_{acL}} \quad (3.2)$$

A lei cinética para o ácido no líquido na fase homogénea é dada por:

$$\begin{aligned} r_{AcL} &= K_{dac} \left(C_{acL} - \frac{C_{acL}}{K_{ac}} \right) \\ \frac{dC_{acL}}{dt} &= K_{dac} \left(C_{acL} - \frac{C_{acL}}{K_{ac}} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Considerando que, a concentração de ácido total corresponde à soma da concentração de ácido no carvão e da concentração de ácido no líquido:

$$C_{acC} = C_{act} - C_{acL} \quad (3.4)$$

É possível substituir C_{acC} na expressão da lei cinética da expressão 3.3:

$$\frac{dC_{acL}}{dt} = K_{dac} C_{act} - K_{dac} C_{acL} - \frac{C_{acL} K_{dac}}{K_{ac}} \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{acL}}{dt} = K_{dac} C_{act} - \left(1 + \frac{1}{K_{ac}} \right) K_{dac} C_{acL} \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_{acL}}{dt} + \frac{1 + K_{ac}}{K_{ac}} k_{dac} C_{acL} = K_{dac} C_{act} \quad (3.7)$$

$$Y' + P(x)Y = Q(x) \quad (3.8)$$

$$e^{\int P(x)} = e^{\int \frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} dt} = e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_{acL}}{dt} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} + \frac{1 + K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} C_{acL} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} = K_{dac} C_{act} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \quad (3.10)$$

$$\frac{d}{dt} \left(C_{acL} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \right) = K_{dac} C_{act} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \quad (3.11)$$

Integrando:

$$\int_0^{C_{acL}} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} d \left(C_{acL} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \right) = K_{dac} C_{act} \int_0^t e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \quad (3.12)$$

$$C_{acL} e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} = K_{dac} C_{act} \frac{K_{ac}}{(1 + K_{ac}) K_{dac}} \left(e^{\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} - 1 \right) \quad (3.13)$$

Assim em termos de concentração de ácido no líquido na fase homogénea obtém-se:

$$C_{acL} = \frac{C_{act} K_{ac}}{1 + K_{ac}} \left(1 - e^{-\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \right) \quad (3.14)$$

Se considerarmos em termos de massa de ácido no líquido na fase homogénea, obtém-se:

$$W_{acL} = \frac{W_{act} K_{ac}}{1 + K_{ac}} \left(1 - e^{-\frac{1+K_{ac}}{K_{ac}} K_{dac} t} \right) \quad (3.15)$$

Aplicando ao modelo cinético de Eley-Ridel (ER)

Este modelo foi construído considerando que todos os compostos podem adsorver ao centro ativo, mas a reação ocorre apenas entre um álcool adsorvido e um ácido livre.

Considerando o equilíbrio:



Onde a espécie A corresponde ao álcool, a B corresponde ao ácido acético, a C à água e a D ao acetato.

A constante cinética r_{Ah} para fase homogênea:

$$-r_{Ah} = K_h \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e} \right) \quad (3.17)$$

A constante cinética r_{act} para o carvão:

$$-r_{act} = \frac{K'_{ap} \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e} \right)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)} \quad (3.18)$$

Considerando a lei cinética para a fase homogênea e para o carvão, e ainda o balanço ao reator:

$$r_A = r_{Ah} + r_{act} = \frac{1}{w_{acL}} \frac{dN_A}{dt} + \frac{1}{W_{cat}} \frac{dN_A}{dt} \quad (3.19)$$

$$r_A = \left(\frac{1}{w_{acL}} + \frac{1}{W_{cat}} \right) \frac{dN_A}{dt} = \frac{W_{cat} + W_{acL}}{W_{cat} W_{acL}} \frac{dN_A}{dt} \quad (3.20)$$

Obtém-se então a lei cinética:

$$-r_A = \frac{W_{cat} + W_{acL}}{W_{cat} W_{acL}} N_A \frac{dX}{dt} = \frac{W_{cat} + W_{acL}}{W_{cat} W_{acL}} C_{A0} V \frac{dX}{dt} \quad (3.21)$$

Aplicando a modificação ao modelo (ER) fica então:

$$\begin{aligned} \frac{W_{cat}+W_{acL}}{W_{cat}W_{acL}} \frac{dX}{dt} C_{A0}V \\ = C_{A0}^2 \left\{ K_h \left[(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right] \right. \\ \left. + \frac{K'_{ap} \left[(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right]}{(1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + (K_C + K_D)C_{A0}X)} \right\} \Delta t \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = \frac{W_{cat}W_{acL}}{W_{cat}+W_{acL}} C_{A0}V \left\{ K_h \left[(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right] \right. \\ \left. + \frac{K'_{ap} \left[(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right]}{(1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + (K_C + K_D)C_{A0}X)} \right\} \Delta t \end{aligned} \quad (3.23)$$

Onde:

K_{ac} – constante de sorção do ácido (saída para a fase homogénea);

C_{acC} – concentração de ácido no carvão;

C_{acL} – concentração de ácido no líquido;

K_{dac} – constante cinética de dessorção;

C_{act} – concentração de ácido total;

W_{ac} – massa do ácido no carvão;

K_h – constante cinética na fase homogénea.

3.3.2 Modelação cinética aos carvões preparados

De seguida apresentam-se as curvas obtidas após aplicação do modelo de Eley-Rideal modificado para a possibilidade do efeito de lixiviação.

Catalisador vs álcoois

Nas figuras seguintes estão apresentados os gráficos das conversões experimentais e conversões calculadas pelo modelo de Eley-Rideal modificado, para a reação dos diferentes álcoois na presença de cada um dos catalisadores.

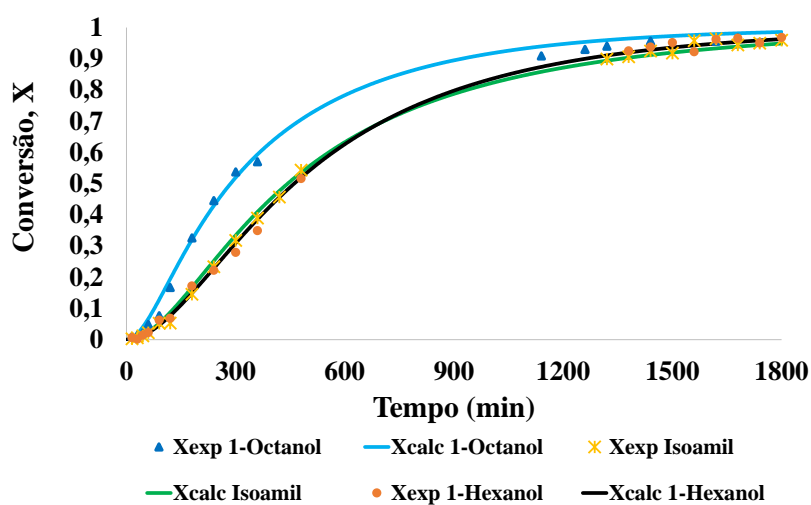


Figura 3.16: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCC1 nas reações com os álcoois.

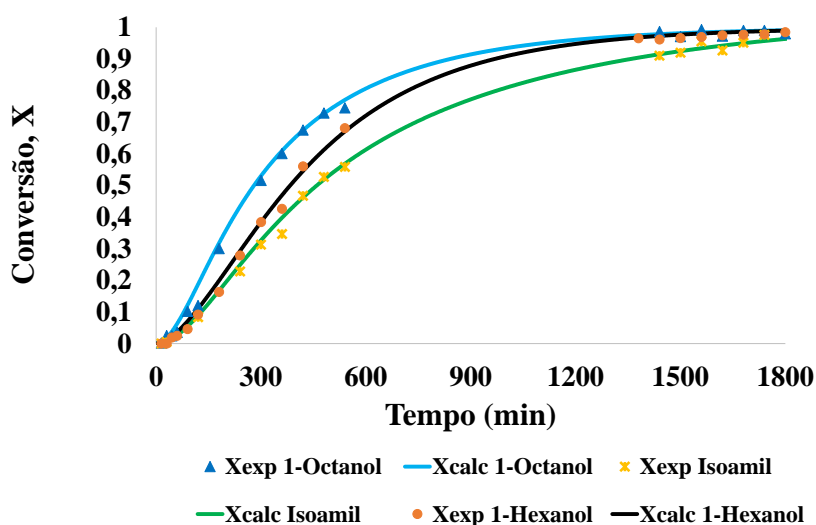


Figura 3.17: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RSCMix nas reações com os álcoois.

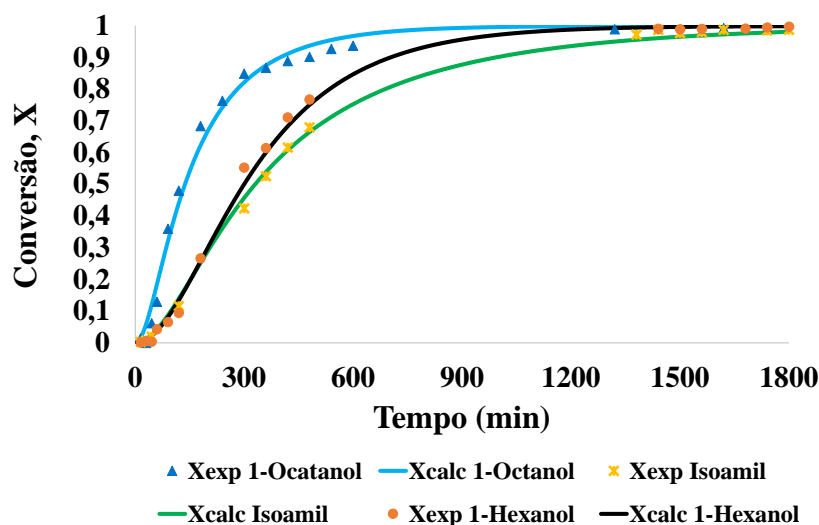


Figura 3.18: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCB1 nas reações com os álcoois.

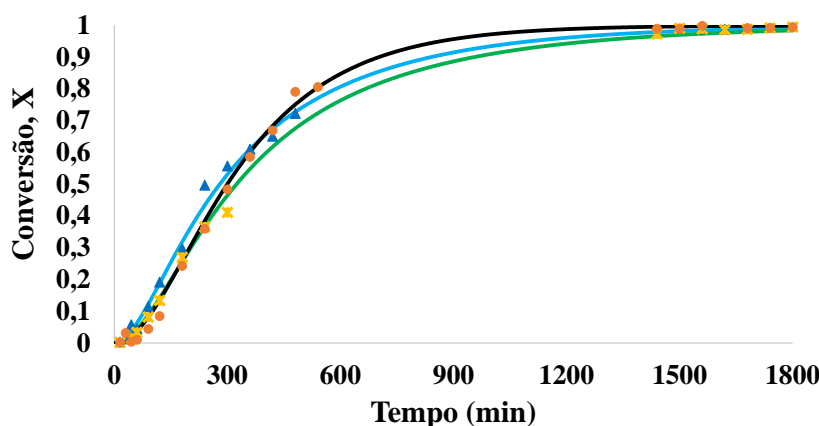


Figura 3.19: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel modificado para o catalisador RCB2 nas reações com os álcoois.

Em todas as curvas cinéticas apresentadas nas figuras acima é possível observar claramente o período de indução presente para os tempos iniciais da reação. O modelo modificado apresenta um bom ajuste aos pontos experimentais, descrevendo corretamente a cinética da reação. Em todos os carvões preparados observa-se a seguinte ordem crescente de velocidade de reação Isoamilico < 1-Hexanol < 1-Octanol.

Como já foi referido anteriormente, isto pode dever-se à ação das moléculas livres de ácido lixiviado presentes na fase homogénea que, no caso das reações representadas nas Figuras 3.16 e 3.17, é ácido nítrico, já nas reações representadas nas Figuras 3.18 e 3.19 é o ácido fosfórico.

Quanto maior a contribuição do volume microporoso para o volume total de poros do carvão, menor é a diferença observada entre as curvas cinéticas obtida com os diferentes álcoois. Parece que a estrutura muito microporosa dificulta o acesso de todos os álcoois ao interior dos poros de igual maneira, não se distinguindo no aspeto da curva cinética,

como é o caso do carvão RCB2 com elevada área superficial, mas também elevado volume microporoso.

Já para os carvões com maior contribuição de volume mesoporoso, como é o caso do RCSMix e do RCB1, é possível observar uma clara distinção entre as curvas cinéticas. Nestes casos é possível especular uma maior contribuição da reação em fase heterogénea, para os álcoois de menor dimensão.

Álcool vs catalisadores

Nas figuras seguintes estão apresentados os gráficos das conversões experimentais e conversões calculadas pelo modelo de Eley-Rideal modificado, para a reação dos diferentes catalisadores com cada um dos álcoois.

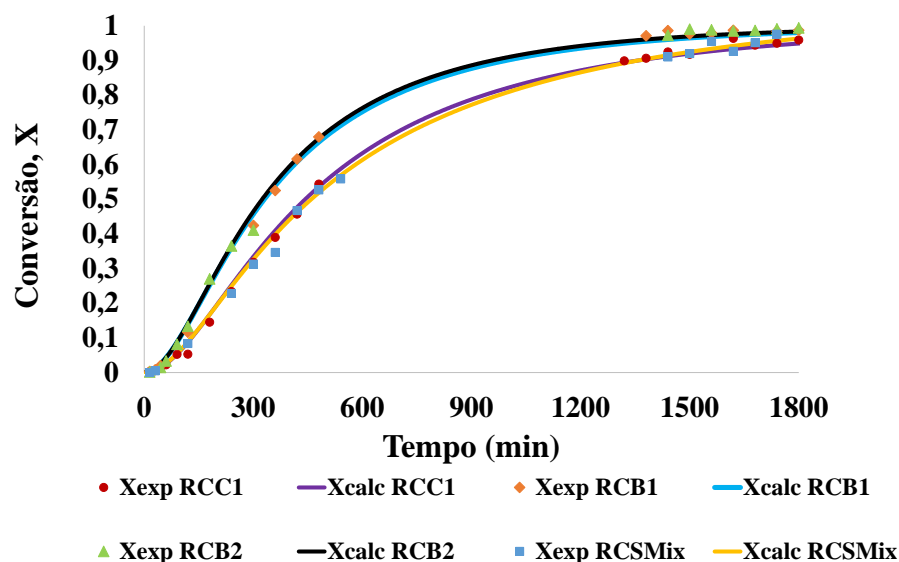


Figura 3.20: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Rideal para os catalisadores produzidos com o álcool Isoamílico.

Na Figura 3.20 está representado o gráfico das conversões experimentais e conversões calculadas pelo modelo de Eley-Rideal modificado, dos vários catalisadores com o álcool Isoamílico, onde é possível verificar que os catalisadores derivados da biomassa, RCB1 e RCB2 apresentam conversões idênticas em relação ao álcool Isoamílico, o mesmo acontece com os catalisadores RCC1 e RCSMix. A diferença nas curvas de conversão pode ser devido ao facto de os carvões RCB1 e RCB2 terem uma A_{BET} superior aos outros catalisadores, levando a maiores conversões.

No entanto a A_{BET} do catalisador RCC1 pouco difere da A_{BET} do catalisador RCB1, esta diferença nas curvas de conversão pode ser explicada pela diferença dos grupos funcionais de cada um dos catalisadores, uma vez que, RCB1 possui na sua superfície grupos fosfatos que são grupos ácidos mais fortes que os grupos carboxílicos presentes em

RCC1. Esta observação pode ser fundamentada pelo pH_{pzc} , RCB1 apresenta um pH_{pzc} de 2,35 enquanto que RCC1 apresenta um pH_{pzc} de 3,85, ou seja, o catalisador RCB1 é mais ácido, o que pode significar que foram inseridos mais grupos funcionais durante a sua ativação. A mesma diferença de força ácida encontra-se nos lixiviados, uma vez que o pK_a do ácido nítrico é inferior ao pK_a do ácido fosfórico.

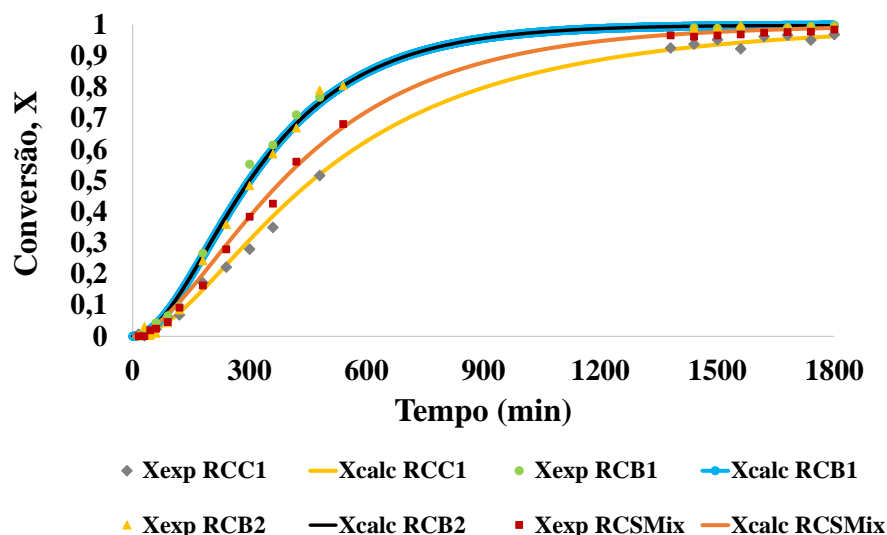


Figura 3.21: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para os catalisadores produzidos com o álcool 1-Hexanol.

Na Figura 3.21 está representado o gráfico das conversões experimentais e conversões calculadas pelo modelo de Eley-Rideal modificado, dos vários catalisadores com o álcool 1-Hexanol. Neste caso também se pode verificar maiores velocidade de reacção para RCB1 e RCB2 em relação às outras amostras, o que também se pode justificar pelas suas elevadas A_{BET} e pela diferenciação dos grupos funcionais, pois os grupos fosfatos são mais ativos que os grupos carboxílicos das restantes amostras.

No entanto, para este caso, o catalisador RCSMix apresenta uma melhor curva de conversão que RCC1, que não é justificada pela A_{BET} , mas que pode ser justificada pela elevada mesoporosidade de RCSMix, pois este catalisador possui uma estrutura mais ordenada e uma razão de volume mesoporoso superior a RCC1. O facto de ter uma razão de volume mesoporoso superior é bom para o desempenho catalíticos, pois contribui para o transporte das moléculas dos reagentes para os centros ativos. Também se pode justificar pelo pH_{pzc} , em que o pH_{pzc} de RCC1 e RCSMix são próximos um do outro, no entanto, no caso de RCSMix o pH_{pzc} é ligeiramente mais baixo, ou seja, o catalisador é mais ácido, tendo mais grupos funcionais à superfície.

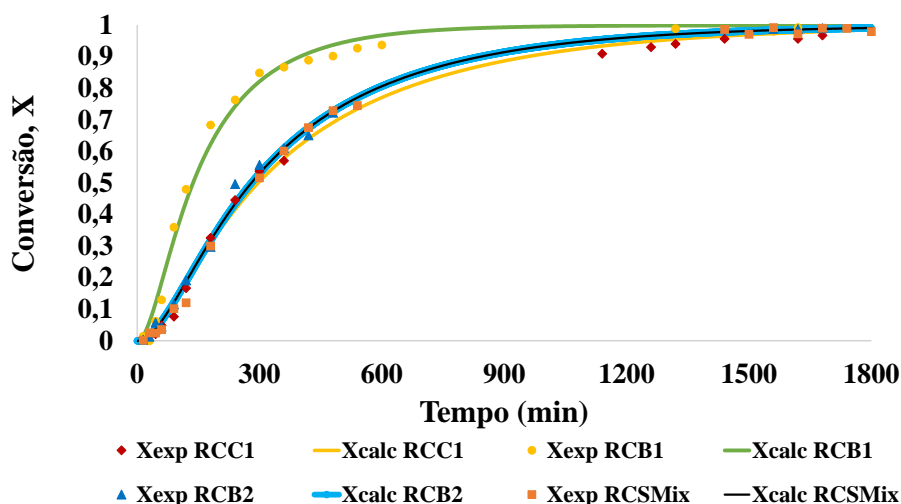


Figura 3.22: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para os catalisadores produzidos com o álcool 1-Octanol.

Na Figura 3.22 está representado o gráfico das conversões experimentais e conversões calculadas pelo modelo de Eley-Rideal modificado, dos vários catalisadores com o álcool 1-Octanol, onde se pode observar uma maior curva de conversão para o catalisador RCB1, que poderia ser justificada pela química de superfície, pois segundo o pH_{pzc} dos catalisadores preparados, RCB1 é o que apresenta o pH_{pzc} mais baixo. Um outro motivo para justificar a curva de RCB1, é o efeito de lixiviação referido anteriormente. Neste caso, as moléculas de ácido presentes na fase homogênea são ácido fosfórico, que são ácidos mais fortes que as moléculas de ácido carboxílico na superfície do carvão ou que o ácido nítrico livre, estes reagem com as moléculas grandes de 1-Octanol que não conseguiram entrar no sistema poroso do carvão, levando a um aumento da velocidade da reação.

Nas tabelas seguintes estão resumidos os valores das constantes cinéticas obtidas por ajuste do modelo teórico aos dados experimentais.

Constantes/álcool	Catalisador RCC1			Catalisador RCSMix		
	1-Octanol	Isoamílico	1-Hexanol	1-Octanol	Isoamílico	1-Hexanol
$K_A \text{ (dm}^3/\text{mol)}$	0,30	0,3	0,30	0,30	0,30	0,30
$K_B \text{ (dm}^3/\text{mol)}$	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
$K_C \text{ (dm}^3/\text{mol)}$	1,00	1	80,00	100,00	1,00	1,00
$K_D \text{ (dm}^3/\text{mol)}$	3,42	3,46	3,42	3,42	3,42	3,46
$k'_{\text{cat}} \text{ (dm}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,03	0,03	0,03	0,03	0,0014	0,29
K_h	0,021	0,043	0,0085	0,019	0,0085	0,09
K_{ac}	0,06	0,025	0,16	0,08	0,15	0,02
k_{dac}	0,0008	0,00013	0,0005	0,0008	0,0006	0,00005

Tabela 3.4: Constantes cinéticas obtidas pelo ajuste do modelo de Eley-Rideal modificado para RCC1 e RCSMix.

Constantes/álcool	Catalisador RCB1			Catalisador RCB2		
	1-Octanol	Isoamílico	1-Hexanol	1-Octanol	Isoamílico	1-Hexanol
K_A (dm ³ /mol)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
K_B (dm ³ /mol)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
K_C (dm ³ /mol)	100	100	100	100	100	100
K_D (dm ³ /mol)	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42
k'_{cat} (dm ⁶ mol ⁻¹ g ⁻¹ min ⁻¹)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
K_h	0,99	0,024	0,04	0,019	0,024	0,04
K_{ac}	0,0031	0,065	0,08	0,08	0,069	0,08
k_{dac}	0,00006	0,0004	0,0002	0,0008	0,0004	0,0002

Tabela 3.5: Constantes cinéticas obtidas pelo ajuste do modelo de Eley-Rideal modificado para RCB1 e RCB2.

Uma vez que o modelo considera que todos os compostos podem adsorver ao centro ativo, mas a reação ocorre apenas entre um álcool adsorvido e um ácido livre, as constantes K_A , K_B , K_C e K_D correspondem à adsorção das diferentes espécies. No modelo a espécie A corresponde ao álcool, a B corresponde ao ácido acético a C á água e a D ao acetato.

As constantes K_B e K_C correspondem à adsorção do segundo reagente e do segundo produto, respetivamente. O modelo é insensível a estas constantes, sendo possível colocar os seus valores quase próximo de zero sem afetar a qualidade do ajuste.

O comportamento cinético descrito por este modelo para todos os carvões parece ser dependente do comportamento da reação em fase homogénea. Os parâmetros de ajuste destas curvas cinéticas apenas variam os valores relativos à reação homogénea.

3.3.3 Modelação cinética aos carvões reutilizados

Reutilização dos carvões com o álcool 1-Octanol

Para testar a estabilidade dos carvões e verificar a hipótese de lixiviação foram efectuadas reutilizações da reacção com o álcool 1-Octanol. Nas seguintes figuras estão apresentadas as curvas de conversão dos carvões RCC1, RCB1, RCB2, RCMix e RAVA, e das suas respetivas reutilizações. As curvas a azul correspondem à primeira utilização de cada carvão e as curvas a laranja correspondem às reutilizações desses mesmos carvões.

Na Figura 3.23 estão representadas as curvas de conversão correspondentes às reações de reutilização com os carvões RCC1_r e RCB2_r. Observa-se que, comparativamente às curvas iniciais, ocorre uma diminuição dos períodos de indução na segunda utilização, mas não o seu total desaparecimento.

Desta forma podemos considerar a possibilidade dos materiais ainda conterem impregnado na sua matriz algum ácido livre, permanecendo o efeito de lixiviação.

No entanto é de salientar que não houve desativação catalítica nestes catalisadores após a primeira utilização.

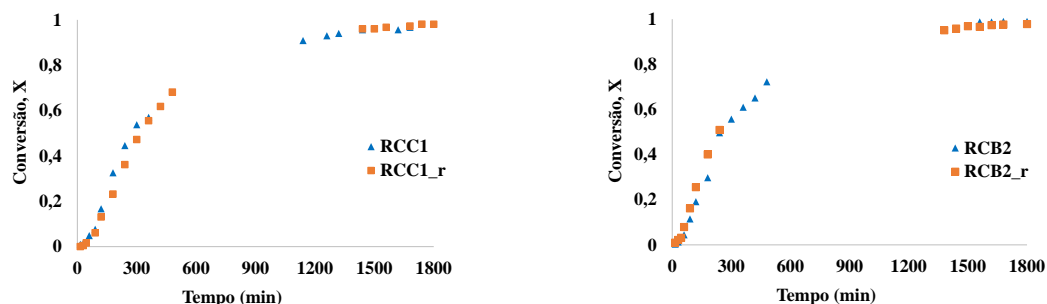


Figura 3.23: Curvas de conversão da primeira utilização e após reutilização dos catalisadores RCC1 e RCB2.

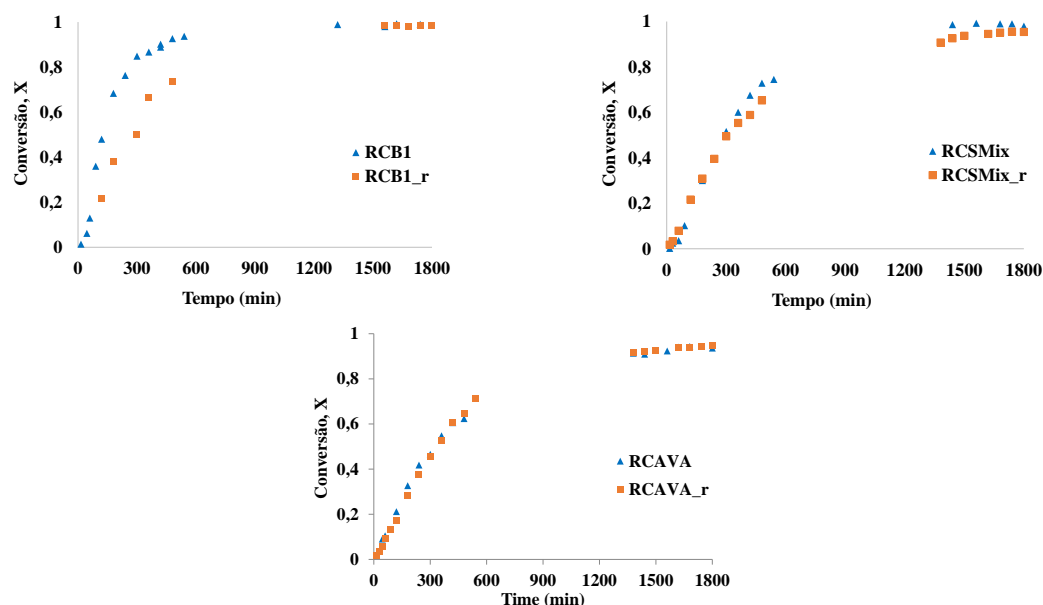


Figura 3.24: Curvas de conversão da primeira utilização e após reutilização dos catalisadores RCB1, RCSMix e RCAVA.

Na Figuras 3.24 estão representadas as curvas de RCB1_r, RCSMix_r e RCAVA_r, onde se pode observar o desaparecimento dos períodos de indução quando comparadas às primeiras utilizações, o que significa que o ácido lixiviou todo após a primeira utilização. Por outro lado, estes carvões têm mais mesoporos, facilitando a sua lavagem e remoção de ácido livre.

De salientar que as curvas de conversão obtidas demonstram que após a primeira utilização, estes catalisadores não apresentam desativação significativa, indicando que estes carvões possuem uma boa estabilidade.

No caso de RCB1_r, este parece que sofreu alguma desativação, no entanto, a ausência de período de indução permite considerar esta a curva “real” para este catalisador, uma vez que, como referido anteriormente, o ácido livre deste carvão, na sua primeira utilização, poderá ter influenciado a curva de conversão para o álcool 1-Octanol.

Na figura seguinte estão representadas as curvas de conversão para os catalisadores reutilizados.

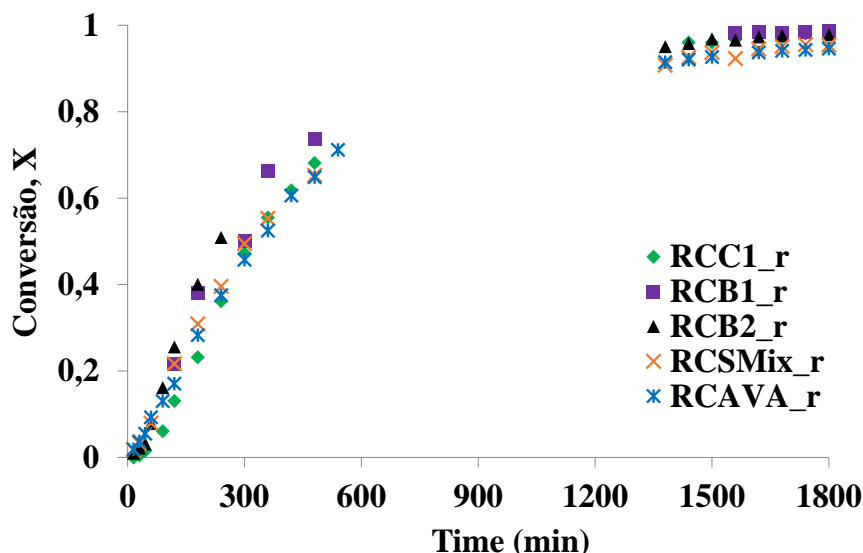


Figura 3.25: Gráfico das curvas de conversão dos catalisadores reutilizados.

Os catalisadores RCSMix e RCAVA possuem volumes microporosos menores que os restantes carvões, e apresentam na sua caracterização textural um maior volume de mesoporos, consequentemente não apresentam períodos de indução.

Analisando as conversões obtidas e comparando os valores das reações com os carvões RCB1_r, RCSMix_r e RCAVA_r, os quais já não apresentam período de indução, é possível estabelecer uma relação entre o desempenho catalítico e as características texturais dos carvões $RCB1_r > RCSMix_r > RCAVA_r$. Esta ordem respeita a ordem de área superficial e volume mesoporoso, apresentada na Tabela 3.3. O carvão com maior área e com maior volume mesoporoso é o que apresenta melhor desempenho.

Modelação do modelo de Eley-Rideal aos carvões reutilizados

Na figura seguinte está representado o gráfico correspondente às curvas de conversão dos catalisadores reutilizados RCSMix_r e RCAVA_r, respetivamente, aos quais foram aplicados o modelo de Eley-Rideal sem modificação, e as respetivas constantes cinéticas.

O modelo apenas foi aplicado a estes dois catalisadores por serem os que claramente não apresentavam períodos de indução e por este motivo considerou-se que já não estava a ocorrer lixiviação.

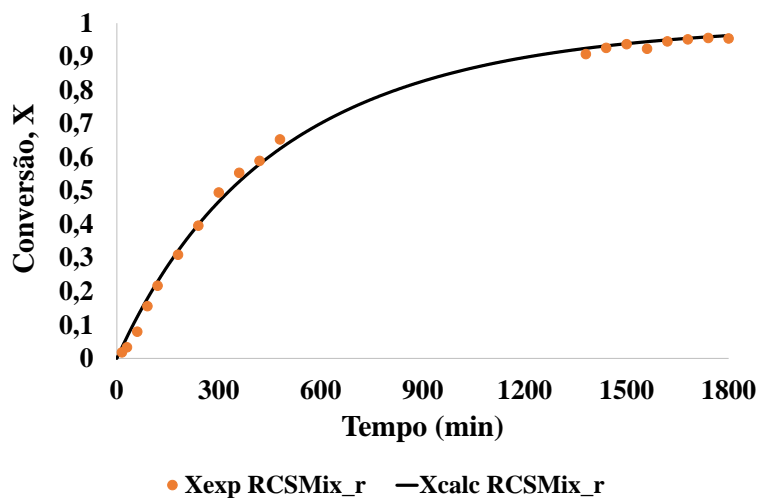


Figura 3.26: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para o catalisador reutilizado RCSMix

$k'_{cat} \text{ (dm}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$K_A \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$	$K_B \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$	$K_C \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$	$K_D \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$
0,014	0,03	4,65	1,61	0,32

Tabela 3.6: Constantes cinéticas obtidas por ajuste do modelo de Eley Rideal para o catalisador reutilizado RCSMix_r.

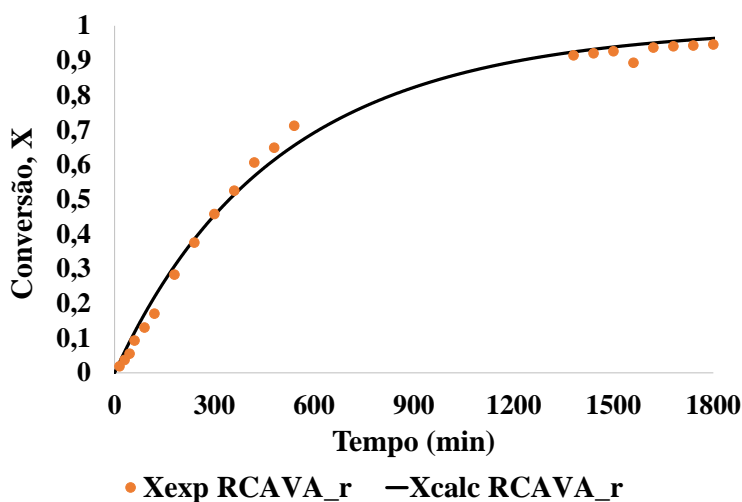


Figura 3.27: Gráfico da variação da conversão experimental e da conversão calculada pelo modelo Eley-Riedel para o catalisador reutilizado RCAVA

$k'_{cat} \text{ (dm}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$K_A \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$	$K_B \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$	$K_C \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$	$K_D \text{ (dm}^3 \text{ /mol)}$
0,011	0,02	3,75	0,59	0,66

Tabela 3.7: Constantes cinéticas obtidas por ajuste do modelo de Eley Rideal para o catalisador reutilizado RCAVA_r.

Verifica-se que os parâmetros obtidos para as duas reações com os dois carvões são muito semelhantes. Nestes casos o modelo não é insensível a nenhuma das constantes de adsorção, quer para os produtos quer para os reagentes, a adsorção dos diferentes componentes parece contribuir para cinética da reação. Ainda que os valores se mantenham todos da mesma ordem de grandeza parece existir uma maior afinidade para o carvão RCSMix_r.

A diferença entre os valores obtidos para a constante cinética também não é muito significativa, o valor é ligeiramente superior para o RCSMix_r. Nesta situação é possível inferir alguma influência das características texturais dos carvões nos resultados cinéticos. O carvão com maior área específica e também com menor pH_{pzc} , apresenta resultados ligeiramente superiores.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram preparados diferentes tipos de carvões ativados. Foram preparados carvões derivados da biomassa, carvões a partir do carvão comercial GAC 1240 e um carvão mesoestruturado sintetizado em laboratório, os quais foram submetidos a ativações químicas e físicas, e a tratamentos de oxidação, sendo que os agentes ativantes foram o HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , e no caso da ativação física, o CO_2 .

Procedeu-se às suas caracterizações texturais e de química de superfície, onde foram estudados os efeitos dos diferentes agentes ativantes e das diferentes ativações, na estrutura dos carvões. Foi também estudada a sua aplicação como catalisadores em reações de esterificação na síntese do acetato de octila, do acetado isoamílico e do acetato de hexilo, de modo a demonstrar uma das suas possíveis aplicações. Estes compostos são três aromas artificiais (laranja, banana e maçã), muito usados na indústria e aprovados pela European food safety authority (EFSA) agência europeia que regula os alimentos e aditivos alimentares.

Todos os catalisadores foram submetidos a estudos catalíticos, a partir dos quais se pode concluir que os carvões que apresentam melhor atividade catalítica são o RCB1 e RCB2, o que é justificado pela análise aos resultados obtidos da caracterização textural e química de superfície, mostrando que estes são os que detêm maiores A_{BET} , razões de volumes microporosos e maior caráter ácido, tornando-os melhores carvões para a catálise ácida. O catalisador que a seguir apresentou melhores conversões, foi o carvão mesoestruturado sintetizado, RCMix, devido à sua estrutura ordenada, estabilidade, e à sua mesoporosidade. O carvão comercial funcionalizado, RCC1, apesar de apresentar uma A_{BET} melhor que o carvão mesoestruturado, teve desempenho catalítico inferior a este, podendo dever-se à sua elevada microporosidade. O carvão vegetal derivado da biomassa, RCAVA, apresentou-se como o carvão com as piores características texturais.

No entanto, a maioria dos carvões ativados preparados apresentavam nas curvas cinéticas obtidas no decorrer da reação períodos de indução, levando à conclusão de que haveria ácido impregnado na matriz porosa do carvão. Este ácido é resultante dos tratamentos a que os materiais foram sujeitos no decorrer da sua síntese, o qual não tendo sido eliminado de forma eficaz nos passos de lavagem do procedimento experimental concebidos para esse efeito, pode permanecer dentro da estrutura do carvão e sofrer lixiviação para o meio reacional promovendo a ocorrência de catálise homogénea. Este efeito parece ter sido particularmente relevante para o álcool octanol de maior peso molecular o que poderá ter influenciado as curvas de conversão, nomeadamente da síntese do acetato de octilo.

De modo a ser possível modelar os dados cinéticos e explicar esse período de indução realizou-se uma modificação ao modelo de Eley-Rideal, que foi o modelo que melhor se ajustou aos dados.

Nas reutilizações dos carvões, verifica-se que os valores de conversão se mantêm idênticos às da primeira utilização, podendo-se concluir que os catalisadores não sofreram desativação após a primeira utilização, em particular na reutilização de RAVA, onde se pode concluir que afinal este carvão possui uma boa estabilidade catalítica. Para além disso, também se pode concluir que o efeito de lixiviação diminuiu na maioria dos carvões, indicando que as moléculas de ácido livre presentes nos carvões tinham saído na sua primeira aplicação em catálise. As curvas da reutilização foram modeladas com o modelo Eley-Rideal para catálise heterogénea sem modificação.

Perante os resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que se pode preparar carvões ativados seguindo as diferentes metodologias propostas. A biomassa da Contreira resulta num carvão de elevada porosidade e volume poroso por ativação química, resultando num produto de elevado valor acrescentado. A preparação de carvões sintéticos resulta em material de elevada pureza, com grande controlo da porosidade, no entanto são de difícil caracterização e apresentam um procedimento muito moroso. A simples ativação física do carvão vegetal da acácia permitiu produzir um carvão ativado com elevada porosidade, que poderá encontrar aplicações em catálise.

A preparação de carvões para aplicação em catálise ácida deve encontrar formas alternativas de síntese para garantir que não permanecem compostos com atividade catalítica impregnados no carvão que possam lixiviar para o meio reacional e mascarar os resultados. Assim, seria vantajoso utilizar técnicas alternativas de oxidação dos carvões, como o uso de oxigénio gasoso (O_2) ou de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Para além disso, seria uma mais valia estudar o efeito da variação da temperatura nos testes catalíticos, trabalho que foi começado, mas devido a limitações de tempo, não foi possível testar essa variável para todos os carvões nem se proceder ao tratamento dos dados.

Um outro teste importante seria confirmar a lixiviação das moléculas dos ácidos, fazendo-se testes de lixiviação por filtração a quente. Tendo em conta os resultados obtidos, uma outra proposta de trabalho futuro seria aprofundar a síntese de carvões preparados com o carvão vegetal da acácia (CVA) e aplicá-lo na síntese de outros aromas, uma vez que, além de não mostrar período de indução, demonstrou ser um catalisador com boa estabilidade na reutilização.

De modo a aprofundar o conhecimento e esclarecer algumas dúvidas sobre a superfície química dos carvões preparados, seria benéfico, até para posteriores publicações, proceder também à realização de mais técnicas de caracterização como XPS, que é uma técnica que permite ver com clareza os grupos funcionais à superfície do carvão, e no caso do carvão sintetizado mesoestruturado, o SEM e TEM, que permitem identificar a estrutura ordenada dos carvões.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. G. C. Freire. “Preparação de Carvões Activados a partir de Sisal por Activação Química. Aplicação como Catalisadores.” Tese de doutoramento. Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [2] T. Solomons e C. B. Fryhle. *Química orgânica 1*. LTC, 2006.
- [3] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff e T. C. Williamson. “Catalysis as a foundational pillar of green chemistry”. Em: *Applied Catalysis A: General* 221.1 (2001), pp. 3–13.
- [4] R. A. Sheldon, I. Arends e U. Hanefeld. *Green chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, 2007.
- [5] M. S.F. d. Silva. “Metoxilação de α -pineno na presença de carvões activados”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012.
- [6] M. A.F. d. Ramos et al. “Química verde: potencialidades e dificuldades da sua introdução no ensino básico e secundário”. Tese de doutoramento. 2009.
- [7] I Chorkendorff e J. Niemantsverdriet. “Catalyst Characterization”. Em: *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (2005), pp. 129–166.
- [8] K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte e R. Murnieks. “Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation”. Em: *Applied Catalysis B: Environmental* 176 (2015), pp. 553–558.
- [9] K. Tanabe e W. F. Hölderich. “Industrial application of solid acid–base catalysts”. Em: *Applied Catalysis A: General* 181.2 (1999), pp. 399–434.
- [10] M. Stöcker. “Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 47.48 (2008), pp. 9200–9211.
- [11] G.-z. Zhu, X.-l. Deng, M. Hou, K. Sun, Y.-p. Zhang, P. Li e F.-m. Liang. “Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues”. Em: *Fuel Processing Technology* 144 (2016), pp. 255–261.
- [12] Y. Sun, H. Li, G. Li, B. Gao, Q. Yue e X. Li. “Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation”. Em: *Bioresource technology* (2016).

- [13] C. Chapuis e D. Jacoby. "Catalysis in the preparation of fragrances and flavours". Em: *Applied Catalysis A: General* 221.1 (2001), pp. 93–117.
- [14] F. Figueiredo, J.L. and Ribeiro. *Catálise Heterogénea*. 3a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2015.
- [15] S. Yakout e G. S. El-Deen. "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones". Em: *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
- [16] K. Ahamed, T Chandrasekaran e A. Kuma. "Characterization of activate d carbon prepared from Albizia lebbeck by physical activation". Em: *International Journal of Interdisciplinary Research and Innovation* 1 (2013), pp. 26–31.
- [17] M. Danish, R. Hashim, M. M. Ibrahim e O. Sulaiman. "Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass". Em: *biomass and bioenergy* 61 (2014), pp. 167–178.
- [18] R. Shrestha, A. Yadav, B. Pokharel e R Pradhananga. "Preparation and characterization of activated carbon from Lapsi (Choerospondias axillaris) seed stone by chemical activation with phosphoric acid". Em: *Research Journal of Chemical Sciences* 2.10 (2012), pp. 80–86.
- [19] G. O. El-Sayed, M. M. Yehia e A. A. Asaad. "Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid". Em: *Water Resources and Industry* 7 (2014), pp. 66–75.
- [20] T.-H. Liou. "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation". Em: *Chemical Engineering Journal* 158.2 (2010), pp. 129–142.
- [21] X. Ma e F. Ouyang. "Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation". Em: *Applied Surface Science* 268 (2013), pp. 566–570.
- [22] D. C. Sinica. "esculentum Moench by HNO₃ and H₃PO₄ chemical activation". Em: 5.4 (2014), pp. 46–55.
- [23] M. A. Yahya, Z Al-Qodah e C. Z. Ngah. "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review". Em: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46 (2015), pp. 218–235.
- [24] J. L. Figueiredo e M. F. R. Pereira. "The role of surface chemistry in catalysis with carbons". Em: *Catalysis Today* 150.1 (2010), pp. 2–7.
- [25] D. Prahas, Y Kartika, N Indraswati e S Ismadji. "Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization". Em: *Chemical Engineering Journal* 140.1 (2008), pp. 32–42.
- [26] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas e J. Orfao. "Modification of the surface chemistry of activated carbons". Em: *carbon* 37.9 (1999), pp. 1379–1389.

- [27] A. Taguchi e F. Schüth. "Ordered mesoporous materials in catalysis". Em: *Microporous and mesoporous materials* 77.1 (2005), pp. 1–45.
- [28] C Moreno-Castilla, M. Lopez-Ramon e F Carrasco-Marín. "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation". Em: *Carbon* 38.14 (2000), pp. 1995–2001.
- [29] H. Boehm. "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment". Em: *Carbon* 40.2 (2002), pp. 145–149.
- [30] O Ioannidou e A Zabaniotou. "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review". Em: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11.9 (2007), pp. 1966–2005.
- [31] B. Tiryaki, E. Yagmur, A. Banford e Z. Aktas. "Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions". Em: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014), pp. 276–283.
- [32] A. Romero-Anaya, A Molina, P Garcia, A. Ruiz-Colorado, A Linares-Solano e C. S.-M. de Lecea. "Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants". Em: *biomass and bioenergy* 35.3 (2011), pp. 1196–1204.
- [33] V. C. d. Santos. "Produção e aplicação de catalisadores a base de materiais fosfatados em reações de esterificação do ácido oleico". Tese de doutoramento. 2012.
- [34] M. Shoaib e H. M. Al-Swaidan. "Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation". Em: *Biomass and Bioenergy* 73 (2015), pp. 124–134.
- [35] H. Demiral, I. Demiral, B. Karabacakoğlu e F. Tümsük. "Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation". Em: *Chemical Engineering Research and Design* 89.2 (2011), pp. 206–213.
- [36] K. Gawl, Z. Status, R. Assessment, R. Last e R. Florestais. "Hedychium gardnerianum (kahili ginger)". Em: (2014), pp. 4–7.
- [37] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu e D. Zhao. "Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation". Em: *Angewandte Chemie* 117.43 (2005), pp. 7215–7221.
- [38] T. Yu, Y. Deng, L. Wang, R. Liu, L. Zhang, B. Tu e D. Zhao. "Ordered Mesoporous Nanocrystalline Titanium-Carbide/Carbon Composites from In Situ Carbothermal Reduction". Em: *Advanced Materials* 19.17 (2007), pp. 2301–2306.
- [39] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays e S. Dai. "Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers". Em: *Angewandte Chemie International Edition* 43.43 (2004), pp. 5785–5789.

- [40] J. S. Noh e J. A. Schwarz. "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration". Em: *Journal of Colloid and Interface Science* 130.1 (1989), pp. 157–164.
- [41] T. F. L. Ceia. "Desenvolvimento de membranas catalíticas para a produção de aroma de jacinto a partir de glicerol". Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012.
- [42] C. S. M. Ribeiro. "Acetalização de glicerol e fenilacetaldéido assistida por pervaporação em reactor de membrana catalítica". Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013.
- [43] K. S. Sing. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)". Em: *Pure and applied chemistry* 57.4 (1985), pp. 603–619.
- [44] M. S. F. Proença. "Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas". Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011.
- [45] S Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas e M. Thommes. "Micropore Analysis". Em: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer, 2004, pp. 129–156.
- [46] K. K. Aligizaki. *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*. CRC Press, 2005.
- [47] Micromeritics Instrument Corporation. "Gas Adsorption Theory". Em: http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf (1), p. 1.
- [48] J. Landers, G. Y. Gor e A. V. Neimark. "Density functional theory methods for characterization of porous materials". Em: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (2013), pp. 3–32.
- [49] I. Kirbaslar, B. Byakal e U. Dramur. "Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchange resin". Em: *Turk. J. Engin. Environ. Sci.* 25.837 (2001), pp. 569–577. ISSN: 1300-0160.
- [50] S. Gogoai, N. Dutta, G. Ruhi, O. Modi, A. Jha, I. Singh, M. M. Ranjana, M. Nandi, J. I. Bhat, V. Alva et al. "Kinetics and mechanism of esterification of isoamyl alcohol with acetic acid by immobilized lipase". Em: *Indian Journal of Chemical Technology* 16.3 (2009), p. 209.
- [51] S Ajaikumar e A Pandurangan. "Esterification of alkyl acids with alkanols over MCM-41 molecular sieves: influence of hydrophobic surface on condensation reaction". Em: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266.1 (2007), pp. 1–10.
- [52] P. Dange, A. Sharma e V. Rathod. "Synthesis of Methyl Butyrate Using Heterogeneous Catalyst: Kinetic Studies". Em: *Catalysis Letters* 144.9 (2014), pp. 1537–1546.

-
- [53] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. De Wilde et al. *Chemical reactor analysis and design*. Vol. 2. Wiley New York, 1990.
- [54] H. S. Fogler et al. "Elements of chemical reaction engineering". Em: (1999).
- [55] "Norit Nederland BV, Norit GAC 1240 technical specifications, Norit digital library, 2011". Em: ().
- [56] I. Matos, P. D. Neves, J. E. Castanheiro, E. Perez-Mayoral, R. Martin-Aranda, C. Duran-Valle, J. Vital, A. M. B. do Rego e I. M. Fonseca. "Mesoporous carbon as an efficient catalyst for alcoholysis and aminolysis of epoxides". Em: *Applied Catalysis A: General* 439 (2012), pp. 24–30.
- [57] J Rivera-Utrilla, M Sánchez-Polo, V Gómez-Serrano, P. Alvarez, M. Alvim-Ferraz e J. Dias. "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview". Em: *Journal of Hazardous Materials* 187.1 (2011), pp. 1–23.
- [58] K. D. Patil e B. D. Kulkarni. "Kinetics Studies on Esterification Reaction of Acetic acid with Iso-amyl Alcohol over Ion Exchange Resin as Catalysts". Em: *International Journal of Engineering Research* 3.8 (2014), pp. 488–493.
- [59] A. Romero-Anaya, A Molina, P Garcia, A. Ruiz-Colorado, A Linares-Solano e C. S.-M. de Lecea. "Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants". Em: *biomass and bioenergy* 35.3 (2011), pp. 1196–1204.
- [60] A. C. Lua e J. Guo. "Microporous oil-palm-shell activated carbon prepared by physical activation for gas-phase adsorption". Em: *Langmuir* 17.22 (2001), pp. 7112–7117.
- [61] A. D. Cross. "Introduction to practical infrared spectroscopy". Em: (1969).
- [62] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. F. Batista e C. d. C. Silveira. "Green chemistry: the 12 principles of green chemistry and it insertion in the teach and research activities". Em: *Química Nova* 26.1 (2003), pp. 123–129.



PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

- 1. Prevenção** - Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo".
- 2. Economia de Átomos** - Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
- 3. Síntese de Produtos Menos Perigosos** - Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- 4. Desenho de Produtos Seguros** - Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
- 5. Solventes e Auxiliares mais Seguros** - O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
- 6. Busca pela Eficiência de Energia** - A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos a temperatura e pressão ambientes.
- 7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima** - Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.

8. Evitar a Formação de Derivados - A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.

9. Catálise - Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.

10. Desenho para a Degradação - Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição - Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes - As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios [62].